I. Über die Einwirkung primärer aliphatischer Basen auf Campherchinon

II. Konstitution und Synthese des Iso-dicamphen-pyrazins

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Angelo Tommasi di Vignano
aus Cernobbio (Italien)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1937

I. Über die Einwirkung primärer aliphatischer Basen auf Campherchinon

II. Konstitution und Synthese des Iso-dicamphen-pyrazins

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Angelo Tommasi di Vignano
aus Cernobbio (Italien)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1937

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 6. Juli 1937.

Prof. Dr. *Hans Zickendraht*,
Dekan.

Herrn *Angelo Tommasi di Vignano* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 6. Juli 1937 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„*Über die Einwirkung primärer Basen auf Campherchinon. Die Konstitution des Iso-dicamphen-pyrazins.*"

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Chemischen Institut (Organische Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XX, Fasciculus Quintus, 1937.

DEM ANDENKEN MEINES VATERS

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546702_0115

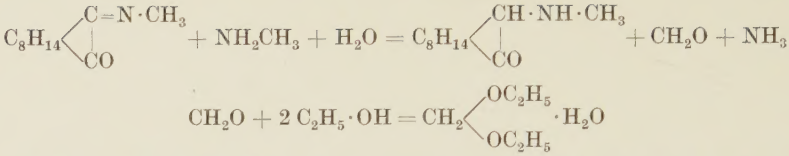
I. Über die Einwirkung primärer aliphatischer Basen auf Campherchinon.

Vor drei Jahren wurde in einer Arbeit von *Rupe* und *Martin*[1]) mitgeteilt, dass bei der Kondensation von Campherchinon mit Methylamin Methylamino-epicampher und Methylamino-campher entstehen. Der Zweck der Arbeit war, eine bequeme Methode zur Darstellung von Monomethylamino-campher zu finden. Die Versuche wurden damals nur mit kleinen Mengen angesetzt. Da aber jetzt Campherchinon ein leicht zugängliches Ausgangsmaterial geworden ist, konnte in grösserem Masstab gearbeitet werden. Im Verlauf der Untersuchung fiel dann das grössere Interesse nicht auf die Derivate des Epi-camphers, sondern auf den Mechanismus der Kondensation zwischen Campherchinon und primären aliphatischen Aminen[2]). Die Versuche wurden zuerst mit alkoholischer Methylaminlösung unter Druck bei 120° ausgeführt, dabei zeigte es sich gleich, dass die Reaktion viel komplizierter verläuft als früher angenommen. In der Hauptsache entstehen nicht die Imino-campher I, die man hätte erwarten müssen, sondern ihre hydrierten Derivate, die Methylaminoverbindungen Formel II und III. Ferner bildet sich weit mehr normales Campher- als Epicampher-Derivat. Ausserdem entstehen bei dieser Umsetzung noch zwei hochsiedende Körper, Iso-dicamphen-pyrazin und sein Dihydroderivat. Über diese soll in der folgenden Abhandlung berichtet werden.

Die Tatsache, dass unter den relativ sehr milden Arbeitsbedingungen erhebliche Mengen des primären Reaktionsproduktes, d. h. der Iminbase, reduziert wurden, lenkte unsere Aufmerksamkeit auf sich; wir fragten uns: woher kommt der Wasserstoff, der zu dieser Hydrierung notwendig war? Diese Frage konnte nach einigem Herumsuchen bald beantwortet werden. Aus dem ersten Reaktionsprodukt liess sich eine angenehm riechende, bei 74° siedende Flüssigkeit abtrennen, die mit aller Sicherheit als das Hydrat des Formaldehyd-diäthyl-acetals erkannt wurde. Somit diente das Methyl des Methylamins als Reduktionsmittel.

[1]) Helv. **17**, 1207 (1934).

[2]) Über die Kondensation mit primären aromatischen Aminen vgl. C. **1934**, I, 3741; **1930**, II, 1832; **1931**, I, 76/77; **1932**, I, 2330; II, 2726; weitere Literatur: *Cornubert* „Le camphre et ses derivés", Paris 1933.



Die Menge des aufgefundenen Acetals entspricht ungefähr der von dieser Gleichung geforderten, auch konnte reichlich Ammoniak nachgewiesen werden, während das zur Synthese verwendete Amin ganz ammoniakfrei war.

Wurde Campherchinon unter denselben Bedingungen mit Äthylamin umgesetzt, so wurde als Hauptprodukt der gesättigte Äthylamino-campher erhalten, ferner reichliche Mengen von Acetaldehyd; daneben nur wenig von Pyrazinabkömmlingen und kaum nachweisbare Mengen von Epicampherderivat. Hier hatte also das Äthyl des Äthylamins als Reduktionsmittel gewirkt.

Unser Ziel war nun, eine bequeme Darstellungsweise von Methylamino-campher und Epicampher (Formel III) zu finden. Das gelang beim Arbeiten bei Temperaturen unter 100° ohne Druckerhöhung im offenen Gefäss. Mit Methyl- oder Äthylamin in alkoholischer Lösung bildeten sich bei 60—70° mit Campherchinon in vorzüglicher Ausbeute die Iminoverbindungen, sehr empfindliche Substanzen, die langsam schon durch Wasser allein, momentan durch Spuren von Mineralsäure gespalten werden, sodass keine beständigen Salze von ihnen erhalten werden konnten. Die optische Drehung dieser Imine ist eine ziemlich hohe, sie ist etwa fünfmal grösser als die der entsprechenden hydrierten Basen:

Methylimino-campher Formel I $[\alpha]_D^{20} + 173{,}30°$

Methylamino-campher „ II $[\alpha]_D^{20} + 33{,}99°$ *Rupe* und *Martin*[1])

Überraschend leicht liessen sich diese Imine durch katalytische Hydrierung mit Nickel als Katalysator ohne Temperaturerhöhung und Überdruck in die Amine überführen, in alkoholischer Lösung, ohne dass die Imine vorher isoliert und rein dargestellt worden waren.

Äthylamino-campher wurde ebenso gewonnen, Epicampherderivat entstand hier nicht. Alle diese Umsetzungen zeigen, dass im Campherchinon das β-ständige Carbonyl gegenüber primären Aminen viel reaktionsfähiger ist als das α-ständige.

Diese Ergebnisse veranlassten uns, die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Campherchinon zu untersuchen; dies führte uns zu einer bequemen neuen Darstellungsweise für Amino-campher. Alkoholisches Ammoniak reagiert bedeutend langsamer mit dem Keton als die primären Amine, es musste unter Druck auf 100°

[1]) loc. cit. 1216.

erwärmt werden. Der zuerst entstandene Imino-campher IV wurde nicht isoliert, sondern wir reduzierten sogleich in alkoholischer Lösung mit Nickel, dabei entstand in guter Ausbeute β-Amino-campher V. Soweit es uns zu entscheiden möglich war, mittels der fraktionierten Krystallisation des Chlorhydrates, erwies sich diese Verbindung als einheitlich, Amino-epicampher konnte nicht aufgefunden werden. Dies wurde auch durch die Bildung des Oxims bestätigt, Amino-campher- und Amino-epicampher-oxim sind Substanzen, welche sich sehr verschieden verhalten (vgl. den experimentellen Teil).

Die spezifische Drehung des nach dem neuen Verfahren dargestellten Amino-campher-chlorhydrates in Wasser kommt sehr nahe heran an die Drehung der Base aus Isonitroso-campher, ohne mit ihr ganz identisch zu sein (siehe experimenteller Teil). Es muss aber daran erinnert werden, dass diese letztere nicht ganz einheitlich ist[1]).

Methylamino-borneol.

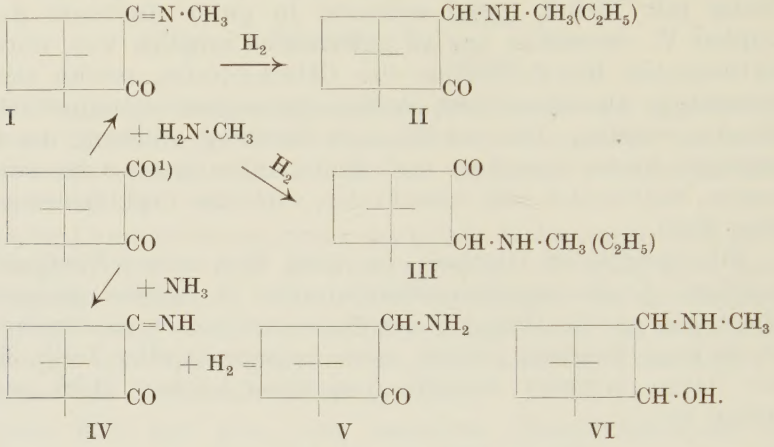
Während im allgemeinen im Campher und seinen Derivaten, wie z. B. Oxymethylen-campher, Campheryliden-essigsäure usw. bei der Hydrierung unter Verwendung unseres Nickelkatalysators das α-ständige Carbonyl nicht reduziert wird, lässt sich β-Methylamino-campher verhältnismässig leicht zu einem Borneol hydrieren. Es ist zweifellos sterisch nicht einheitlich, dürfte aber mit dem von *Duden* und *Pritzkow*[2]) durch Reduktion von Methylamino-campher mit Natrium und Alkohol dargestellten Körper identisch sein.

Ein anderes β-Methylamino-borneol wurde durch Reduktion mit Natrium in Benzol erhalten. Die freie Base zeigt in diesem Falle einen konstanten scharfen Schmelzpunkt. Sie ist, nach ihren Eigenschaften zu schliessen, ein Isomeres der oben beschriebenen. Auch Methylamino-epicampher liess sich katalytisch mit Nickel gut reduzieren zu einem vermutlich sterisch nicht einheitlichen Methylamino-epiborneol.

In dieser Arbeit wurde also hauptsächlich gezeigt, dass Campherchinon sich sehr leicht am β-Carbonyl mit primären aliphatischen Aminen kondensieren lässt. Bei Temperaturen über 100° und unter Druck entstehen in überwiegender Menge Alkylamino-campher neben nur wenig der entsprechenden Epicampher-basen, wobei das Alkyl der Amine als Reduktionsmittel dient. Ausserdem bilden sich hier Pyrazin-Derivate, über welche in der folgenden Abhandlung berichtet werden soll. Bei niederen Temperaturen im offenen Gefäss entsteht aber fast nur die Alkyliminbase des Camphers, welche sich sehr leicht zum Alkylaminoderivat katalytisch hydrieren lässt. Dies führte zu

[1]) *W. A. Noyes* und *Meitzner*, Am. Soc. **54**, 3768 (1932).
[2]) B. **32**, 1541 (1899).

einer bequemen Darstellungsweise von Aminocampher durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Campherchinon.



Experimenteller Teil.

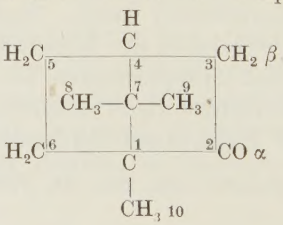
Darstellung von Campherchinon.

100 g Campher, 80 cm³ Essigsäure-anhydrid und 80 g fein gepulvertes Selendioxyd werden in einem Dreihalskolben unter sehr starkem Rühren zum ruhigen Sieden erhitzt. Nach zweistündigem Erhitzen werden weitere 20 g Selendioxyd zugegeben, nach 2 Stunden abermals 20 g, worauf das Erhitzen noch 3—4 Stunden fortgesetzt wird. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit 30-proz. Natronlauge annähernd neutralisiert, dann mit Sodalösung alkalisch gemacht. Das Campherchinon wird mit Wasserdampf übergetrieben, ein Teil davon kann durch Ausäthern des Wasserdampfkondensates gewonnen werden. Im ganzen beträgt die Ausbeute 95%. Das Rohprodukt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wobei 90 g erhalten werden. Aus der Mutterlauge können durch Zusatz von Wasser noch 9—10 g ausgefällt werden. Insgesamt 100 g = 90% der Theorie.

Kondensation von Campherchinon mit Methylamin bei höherer Temperatur.

130 g reinstes Campherchinon werden mit 300 g einer 33-proz. Lösung von Monomethylamin in absolutem Alkohol (dies entspricht 100 g Methylamin = 4,1 Mol) in einem Stahlautoklaven erhitzt. Die Temperatur im Innern des Autoklaven wird während 18 Stunden auf 112—115° gehalten, wobei der Druck 6—7 Atm. beträgt. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure schwach angesäuert, worauf man

[1]) Wir benützen nebenstehendes Schema der Campherformel.



etwa 200 cm^3 abdestilliert, in diesem Destillate findet sich, wie nachher gezeigt werden soll, das Monohydrat des Formaldehyd-diäthylacetals. Der Rückstand wird 4mal mit Äther ausgeschüttelt, der Äther über Magnesiumsulfat getrocknet und abdestilliert. Zurück bleiben 18 g einer gelben halbfesten Masse. Durch Sublimation mit Wasserdampf lässt sich daraus Campherchinon abtrennen. Daneben enthält das Sublimat noch ein wenig Iso-dicamphen-pyrazin, welches dank seiner schwachen Basizität zum Teil aus der sauren Lösung in Äther geht. Man kann den Körper isolieren, indem man das Destillat mit Wasserstoffperoxyd und Soda behandelt. Dann wird Campherchinon zu Camphersäure oxydiert, während das Iso-pyrazin unangegriffen und ungelöst bleibt (0,5 g).

Die saure Mutterlauge wird mit Soda alkalisch gemacht und gründlich mit Äther extrahiert. Aus dem Äther erhält man 120 g eines rotgelben, ziemlich dünnflüssigen Öles. Diese Rohbasen unterwirft man der Destillation unter vermindertem Druck. Unter 11 mm gehen zwischen 105 und 140° 91 g über, die Hauptmenge zwischen 107—112°. Im Kolben bleiben 29 g als dickes, rotbraunes Harz zurück. Dieses enthält die Pyrazine (siehe nächste Abhandlung).

Das Destillat, ein gelbes, ziemlich dünnflüssiges Öl, enthält Methylamino-campher, Methylamino-epicampher und wenig Iminbasen, die nicht isoliert werden konnten. Die Trennung erfolgt durch die Perchlorate: die Basen werden mit 20-proz. Überchlorsäure versetzt, wobei sofort ein krystalliner Niederschlag ausfällt: er besteht aus dem schwerer löslichen Perchlorat des Methylaminoepicamphers und aus etwas Campherchinon, welches aus den vorhandenen Iminbasen durch Hydrolyse entstanden ist. Nach dem Abnutschen wird der gelbe Niederschlag zunächst mit Wasser, dann mit Äther gewaschen, bis er ganz farblos ist, und das gelbe Filtrat mit dem Waschäther durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen hinterlässt die ätherische Lösung 5 g Campherchinon (Smp. 198°).

Die saure, wässrige Lösung enthält neben etwas Methylaminoepicampher-perchlorat hauptsächlich das Perchlorat des Methylamino-camphers: sie wird auf dem Wasserbad vorsichtig eingeengt, bis das Salz sich reichlich abscheidet. Nach dem Erkalten wird auf Ton gestrichen und das trockene Perchlorat aus Eisessig oder Essigester fraktioniert krystallisiert (siehe unten S. 1085). Dabei gewinnt man noch eine kleine Menge des schwerlöslichen Epicampherderivates. Zusammen erhält man als reine Perchlorate:

23 g Methylamino-epicampher — 14,8 g Base (10,4%), ca. 80 g Methylamino-campher = ca. 51 g Base (36%).

Formaldehyd-diäthyl-acetal.

Das erhaltene Hydrat wurde zur Entfernung vom Alkohol mit Calciumchlorid-Lösung geschüttelt und sorgfältig mit Hilfe einer

langen *Widmer*-Kolonne fraktioniert. Die Hauptfraktion ging innerhalb 0,7° bei 74° über.

6,587 mg Subst. gaben 12,09 mg CO_2 und 6,63 mg H_2O
$C_5H_{14}O_3$ 122,11 Ber. C 49,10 H 11,55%
Gef. „ 50,06 „ 11,26%

Nach tagelangem Stehen der ätherischen Lösung des Hydrates über Calciumchlorid ging die Flüssigkeit in das wasserfreie Acetal über, welches bei 86,8° einheitlich destillierte[1]).

Das Hydrat wurde mit einem nach der Vorschrift von *Trillat* und *Cambier*[2]) dargestellten, sorgfältig gereinigten Präparat verglichen: die Bestimmung der Dichte und des Brechungsindex ergaben folgende Werte:

	Acetal aus der Kondensation	Vergleichspräparat
d_4^{20}	0,8404	0,8463
n_D (*Abbe*).	1,370	1,371

Der Siedepunkt der zwei Präparate war identisch. Das erhaltene Acetal wird durch Natronlauge nicht glatt, durch 20-proz. Schwefelsäure aber nach kurzem Kochen am Rückfluss vollständig verseift. Die saure Lösung wird destilliert, wobei Äthylalkohol (Sdp. 78°) übergeht; identifiziert durch die Jodoformprobe. Der wässerige, saure Rückstand riecht stark nach Formaldehyd und wird mit Dimedon-Lösung versetzt: es fallen feine weisse Nadeln aus, vom Smp. 189°, Formaldimedon hat den Smp. 189° (korr.).

Methylamino-campher (Formel II).

Das Perchlorat der Base ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, warmem Eisessig und warmem Essigester; weniger löslich in Eisessig und Essigester kalt, kommt aus beiden Lösungsmitteln in dicken farblosen Prismen heraus, die nach dreimaligem Umkrystallisieren den konstanten Smp. 179—181° besitzen.

3,654 mg Subst. gaben 6,315 mg CO_2 und 2,365 mg H_2O
6,400 mg Subst. gaben 0,283 cm³ N_2 (17°, 736 mm)
6,512 mg Subst. gaben 3,29 mg AgCl
$C_{11}H_{20}O_5NCl$ 281,62 Ber. C 46,87 H 7,16 N 4,97 Cl 12,59%
Gef. „ 47,13 „ 7,24 „ 5,04 „ 12,48%

Die Base wird durch Versetzen der Lösung des Perchlorates mit Soda und Ausäthern gewonnen. Sie ist fast farblos, leicht beweglich und lässt sich bis auf einen kleinen Rest destillieren: unter 12 mm Druck geht sie zwischen 109,5 und 110° über als leicht gelbes Öl. Die freie Base lässt sich nur unter Stickstoff und im Dunkeln lange Zeit aufbewahren: an der Luft verharzt sie im Verlaufe von Monaten.

Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs" *(Zerewitinoff)*
0,2210 g Subst. gaben 33,4 cm³ Methan (kalt) (20°, 744 mm)
Mol.-Gew.: 181,2 Ber. für 1 akt. H. 27,32 cm³ CH_4
Gef. 29,77 cm³ CH_4

[1]) *Pratesi*, G. **13**, 314 (1883), Sdp. 87—88°. [2]) C. r. **118**, 1278; Bl. [3] **11**, 880.

Nitrosamin: 3 g Methylamino-campher-perchlorat wurden in 40 cm^3 Wasser gelöst, mit 10 cm^3 10-proz. Salzsäure und dann unter Eiskühlung mit 10 cm^3 2-n. Natriumnitritlösung versetzt. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen und der Ätherextrakt mit Sodalösung geschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen hinterbleiben 1,8 g eines farblosen festen Körpers, welcher aus Petroläther umkrystallisiert, in langen elastischen Nadeln erhalten wird. Nach dreimaligem Umkrystallisieren schmelzen sie konstant bei 73° und zeigen die *Liebermann*'sche Reaktion.

2,934 mg Subst. gaben 6,755 mg CO_2 und 2,300 mg H_2O
4,474; 3,391 mg Subst. gaben 0,515; 0,398 cm^3 N_2 (19°, 744 mm; 19°, 741 mm)
$C_{11}H_{18}O_2N_2$ 210,16 Ber. C 62,81 H 8,63 N 13,33%
Gef. „ 62,79 „ 8,77 „ 13,17; 13,36%

Oxim: 1 g Methylamino-campher wurde in 10 cm^3 Pyridin gelöst, mit 0,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat versetzt und ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit ca. 40 cm^3 Essigester versetzt, wobei das Oxim als Chlorhydrat fein krystallin ausfiel. Ausbeute 0,80 g. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, schwer in Äther, Essigester und Aceton. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton schmilzt er unter Zersetzung bei 234°; er bildet weisse, glänzende Blättchen.

4,615 mg Subst. gaben 0,488 cm^3 N_2 (23°, 742 mm)
$C_{11}H_{21}ON_2Cl$ 232,64 Ber. N 12,04 Gef. 11,91%

Methylamino-epicampher (Formel III).

Das Perchlorat ist schwerlöslich in Eisessig, Wasser, Essigester, leichter in Alkohol und in den obigen Lösungsmitteln beim Erwärmen. Es lässt sich aus Eisessig oder Wasser umkrystallisieren und bildet dann glänzende, farblose, lange Nadeln.

Die Lage des Zersetzungspunktes hängt stark von der Grösse der Krystalle ab: grössere Krystalle zersetzen sich bei höherer Temperatur als es der fein gepulverte Körper tut. So wurde für das auf der Achatreibschale gepulverte Perchlorat der reproduzierbare Zersetzungspunkt von 255—256° gefunden, während grössere Krystalle, je nach der Grösse, bei 261—266° sich zersetzen. So ist es leicht zu erklären, dass in der Arbeit von *Rupe* und *Martin* die zwei tatsächlich identischen Perchlorate des „Methylimino-epicamphers" und des „Methylamino-epicamphers" mit den verschiedenen Smp. von 264° resp. 254—255° angegeben wurden.

3,743 mg Subst. gaben 6,42 mg CO_2 und 2,49 mg H_2O
5,839; 5,588 mg Subst. gaben 0,256; 0,235 cm^3 N_2 (17,5°, 732 mm; 18°, 740 mm)
$C_{11}H_{20}O_5NCl$ 281,62 Ber. C 46,87 H 7,16 N 4,97%
Gef. „ 46,78 „ 7,44 „ 4,92; 4,80%

Die freie Base ist fast vollkommen farblos und destilliert beinahe ohne Rückstand zwischen 111,5 und 112° unter 11,5 mm Druck: dabei wird sie allerdings leicht gelb. Sie lässt sich auch nur unter Stickstoff längere Zeit aufbewahren, verharzt aber an der Luft langsamer als der Methylamino-campher.

Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs“ *(Zerewitinoff)*
0,1653 g Subst. gaben 23,8 cm³ Methan (kalt) (20°, 744 mm)
Mol.-Gew. 181,2 Ber. für 1 akt. H 20,44 cm³ CH_4
Gef. 21,21 „ „

Auch vom Methylamino-epicampher wurden das bisher unbekannte Nitrosamin und das ebenfalls unbekannte Oxim dargestellt.

Das Nitrosamin wurde ebenso erhalten wie oben beschrieben. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bildet es kleine farblose brüchige Nadeln vom Smp. 71°, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Es zeigt die *Liebermann*'sche Reaktion.

2,946 mg Subst. gaben 6,805 mg CO_2 und 2,30 mg H_2O
2,905 mg Subst. gaben 0,336 cm³ N_2 (20,5°, 749 mm)
$C_{11}H_{18}O_2N_2$ 210,16 Ber. C 62,81 H 8,63 N 13,33%
Gef. „ 63,00 „ 8,73 „ 13,25%

Das Oxim wurde nach derselben Vorschrift dargestellt wie das Methylamino-campher-oxim. Aus 1 g Base erhält man so 0,85 g Oxim-chlorhydrat in glänzenden farblosen Blättchen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Aceton und Essigester. Es besitzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Essigester den konstanten Smp. 198°.

4,955 mg Subst. gaben 0,521 cm³ N_2 (24°, 738 mm)
$C_{11}H_{21}ON_2Cl$ 232,64 Ber. N 12,04 Gef. N 11,73%

Die Löslichkeit der Perchlorate des Methylamino-camphers und des Methylamino-epicamphers fanden wir wie folgt:

Löslichkeit bei 18° in 100 g	Wasser	Eisessig
Methylamino-campher-perchlorat	21 g	8,8 g
Methylamino-epicampher-perchlorat	1,0 g	0,25 g

Aus der oben beschriebenen Kondensation von 130 g Campherchinon mit Methylamin (S. 1081) wurden insgesamt an hydrierten Methylamin-Basen 85 g erhalten.

Nach der gegebenen Formulierung würde jene Menge verlangen: 56 g Acetal-hydrat
Gef. wurden: 33 g „ „

Die Entstehung von Ammoniak nach obiger Formel bei der Synthese wiesen wir durch folgenden Versuch nach:

10 g Campherchinon wurden unter den üblichen Bedingungen mit 24 g der 33-proz. Methylamin-Lösung kondensiert (18 Stunden, 110—115°). Aus dem Reaktionsgemisch wurden 20 cm³ direkt in verdünnte Salzsäure destilliert, die saure Lösung wurde zur Trockne eingedampft. Auf diese Weise erhielten wir 9 g Salze, welche in 50 cm³ Wasser gelöst und mit 8 cm³ gesättigter Natriumacetatlösung und 8 cm³ einer 50-proz. Weinsäurelösung versetzt wurden. Das saure Ammoniumtartrat fiel nach dem Reiben mit dem Glasstab in kleinen Nadeln und Prismen aus. Nach eintägigem Stehen abfiltriert, waren es 1,4 g. Ein Blindversuch mit dem Chlorhydrat aus der verwendeten Methylamin-Lösung ergab keine Fällung.

1,4 g saures Tartrat entsprechen 0,14 g Ammoniak. Unter Annahme einer Ausbeute an hydrierten Basen von 6,0 g, würde die oben angeführte Gleichung ca. 0,56 g NH_3 verlangen.

Kondensation in Gegenwart von Methylenblau.

5 g Campherchinon wurden unter den üblichen Bedingungen mit 13 g 33-proz. Methylamin in Alkohol, unter Zusatz von 0,05 g Methylenblau kondensiert. Nach der Reaktion war der Inhalt des Einschlussrohres hellrot gefärbt: wurde die Röhre geöffnet,

so zeigte sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Farbenvertiefung: nach dem Schütteln mit Luft schlug dann auch die Farbe der ganzen Lösung in dunkel purpurrot um.

Da die regenerierte Farbe nicht die des Methylenblaus war, wurde das Verhalten des Farbstoffes in alkoholischer Methylaminlösung untersucht: die 33-proz. Methylaminlösung wurde mit einigen Tropfen einer wässerigen Methylenblaulösung versetzt: nach und nach schlug die Farbe um, und in etwa 1 Stunde war sie zwischen purpurrot und violett. Auch nach tagelangem Stehen war keine weitere Farbveränderung zu beobachten. Dieselbe Reaktion gelingt schon mit 2 Tropfen der 33-proz. Methylaminlösung in 10 cm^3 Alkohol, auf Zusatz von wenig Methylenblau, im Verlauf von mehreren Stunden.

Die purpurrote Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure blau. Beim Versetzen der alkoholischen, purpurroten Lösung mit Zinkstaub tritt nach gelindem Erwärmen Entfärbung ein. Der Farbstoff bildet sich an der Luft wieder, hat aber dann eine blaustichigere Farbe, die langsam wieder purpurrot wird.

Den gleichen Farbumschlag bewirkt Ammoniak in alkoholischer Lösung: bei Dimethylamin ist die Farbveränderung hingegen minimal, und gegen Trimethylamin ist die blaue Farbe vollkommen beständig.

Die gelbrote Farbe des Röhreninhaltes rührt offenbar von einer Leukoverbindung der purpurroten Substanz her.

Die Kondensation von Campherchinon und Äthylamin bei höherer Temperatur.

60 g Campherchinon wurden mit 145 g (3 Mol) einer 33-proz. Äthylaminlösung in absolutem Alkohol im Autoklaven während 18 Stunden auf 120° erhitzt. Der Autoklaveninhalt war nach dem Abkühlen dunkelrot gefärbt; er wurde mit verdünnter Schwefelsäure gerade kongosauer gemacht, wobei starker Geruch nach Acetaldehyd auftrat. Ca. 100 cm^3 des Gemisches wurden dann mit einer *Widmer*-Kolonne abdestilliert und gingen zwischen 75 und 78° über. In diesem Destillat wurde reichlich Acetaldehyd mit Dimedon nachgewiesen: auf Zusatz von alkoholischer Dimedonlösung lieferte es kleine, glänzende Blättchen vom Smp. 140°. Auch die positive Silberspiegel-Reaktion, sowie die Blaufärbung mit Nitroprussid-Natrium und Piperidin bewiesen das Vorliegen von Acetaldehyd. Auf eine Isolierung des wahrscheinlich gebildeten Acetals (Sdp. 104°) wurde verzichtet.

Nach dem Erkalten schieden sich aus dem Destillationsrückstand 5 g Campherchinon ab (Smp. 198°). Viermaliges Ausäthern lieferte noch 4,5 g einer gelben, von Campherchinonkrystallen durchsetzten Masse. Nach der Oxydation des Campherchinons mit Wasserstoffperoxyd in Sodalösung konnten daraus 0,5 g Iso-dicamphenpyrazin isoliert werden.

Die ursprüngliche Lösung wurde darauf mit Soda alkalisch gemacht und viermal ausgeäthert. Die über Magnesiumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach dem Verjagen des Lösungsmittels 59 g rohe Basen. Die Destillation unter 10 mm Druck lieferte folgende Fraktionen:

a) 110—114°	41	g	eines gelben basisch riechenden Öles
114—180°	2	g	eines dicken Öles
b) 180—200°	6,5	g	dickflüssig, rot.
Rückstand:	9	g	eines glasig erstarrenden Harzes

Die Fraktion a) wurde mit 30-proz. Überchlorsäure versetzt, sie lieferte 25 g eines schönen Perchlorates. Die Mutterlauge wurde eingeengt bis zur Sirupkonsistenz und nach dem Erkalten die Krystallmasse auf Ton gestrichen. Daraus liessen sich durch Aufnehmen in Chloroform und Zutropfen von Äther weitere 8 g desselben Perchlorates erhalten. Die Mutterlauge war nicht mehr zur Krystallisation zu bringen: durch Überführung in die Basen, dann in die Chlorhydrate, wurde eine weitere Reinigung versucht, die jedoch erfolglos blieb; man erhielt immer schmierige, hygroskopische Salzgemische.

Das erhaltene Salz ist das Perchlorat des bisher unbekannten Äthylamino-camphers: Beschreibung und Identifizierung siehe weiter unten.

Die Fraktion b) wurde mit wenig Alkohol verrieben, jedoch schied sich auch nach langem Stehen kein Pyrazin ab: deshalb wurde sie mit alkoholischer Pikrinsäure behandelt und lieferte 0,5 g eines Pikrates, welches sich als vollkommen identisch mit dem schon aus Campherchinon und Methylamin erhaltenen Pikrat des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins erwies (Löslichkeit, Krystallform, Schmelzpunkt und Mischprobe) — vgl. die folgende Abhandlung.

Äthylamino-campher (Formel II).

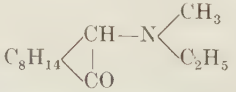
Das Perchlorat ist leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton, Methylalkohol, wenig löslich in Essigester, schwer in Chloroform. Es lässt sich aus Eisessig oder bequemer aus Wasser umkrystallisieren, und bildet schöne, farblose Nadeln. Nach dreimaligem Umkrystallisieren besitzt es den konstanten Smp. 215—217° (Rotfärbung).

5,141 mg Subst. gaben 0,221 cm³ N_2 (21°, 735 mm)
$C_{12}H_{22}O_5NCl$ 295,64 Ber. N 4,74 Gef. N 4,83%

Die freie Base bildet sich beim Schütteln des Perchlorates mit Sodalösung und Äther: sie ist bei Zimmertemperatur fest, gelblich, und schmilzt scharf bei 28°. Sie destilliert restlos unter 12 mm Druck bei 116—117°.

Zur Identifizierung wurde die Base methyliert und das erhaltene Produkt mit den später beschriebenen Äthylderivaten von Methylamino-campher und Methylamino-epicampher verglichen.

Methyl-äthyl-amino-campher.



3,0 g Äthylamino-campher wurden mit 2,15 g (1,1 Mol) frisch destilliertem Dimethylsulfat übergossen. Die Reaktion trat spontan

ein unter Selbsterwärmung, wobei das Gemisch dickflüssig wurde. Zur Beendigung der Reaktion wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Am nächsten Tage wurde das sirupöse Produkt in Wasser aufgenommen, mit wenig Salzsäure kongosauer gemacht und zweimal zur Entfernung des überschüssigen Dimethylsulfats mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Versetzen mit Natronlauge wurde die Base ausgeäthert und nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels das leicht gelbliche Öl im Vakuum destilliert. Methyl-äthyl-amino-campher geht unter 12,5 mm Druck zwischen 119 und 119,5° über. Ausbeute 2,3 g = 78%. Dünnflüssiges, hellgelbes Öl, riecht schwach basisch.

Perchlorat: Das Salz fällt sofort als dicker Niederschlag aus auf Zusatz von 20-proz. Überchlorsäure: glänzende Blättchen. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser schmilzt das Perchlorat unter langsamer Zersetzung bei 204—205,5° (Pulver). Es erwies sich als vollkommen identisch mit dem unten beschriebenen, aus Methylamino-campher dargestellten Perchlorat: Smp. (zers.) 204—205°.

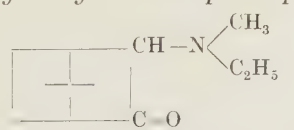
Äthylierung von Methylamino-campher.

10 g frisch dargestellter Methylamino-campher wurden mit 10 g (1,18 Mol) frisch destilliertem Diäthylsulfat versetzt. Die Reaktion wurde durch kurzes Anwärmen auf dem Wasserbad eingeleitet, verlief dann unter Selbsterwärmung und wurde durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad beendet. Über Nacht erstarrte das Gemisch zu einer strahlig krystallinen Masse. Sie wurde in wenig kaltem Wasser aufgenommen, mit wenig Salzsäure sauer gemacht und ausgeäthert zur Entfernung von Diäthylsulfat. Zur wässerigen Lösung wurde dann direkt etwas mehr als die berechnete Menge Überchlorsäure gegeben, wobei das Perchlorat in Blättchen ausfiel. Der Niederschlag wurde abgenutscht, gewaschen und die Mutterlauge bis zur Krystallisation auf dem Wasserbad eingeengt. Zusammen wurden als Perchlorat erhalten 14,5 g = 85% der Theorie.

Das Perchlorat ist löslich in Alkohol, leichter in Aceton, schwerer in Essigester: es lässt sich aus Wasser, Eisessig oder Alkohol-Essigester umkrystallisieren, bildet glänzende Blättchen vom Zersp. 204—205° (Pulver).

3,666 mg Subst. gaben 6,780 mg CO_2 und 2,565 mg H_2O
3,640 mg Subst. gaben 0,151 cm³ N_2 (19°, 737 mm)
$C_{13}H_{24}O_5NCl$ Ber. C 50,37 H 7,81 N 4,52%
Gef. „ 50,44 „ 7,55 „ 4,70%

Methyl-äthyl-amino-epicampher.



5 g Methylamino-epicampher wurden wie oben mit 5 g Diäthylsulfat durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbad umgesetzt.

Am nächsten Tag wurde sauer ausgeäthert, dann mit Natronlauge die Base frei gemacht und in Äther aufgenommen. Sie ging ohne Vorlauf und restlos bei 122—124° über, unter 12,5 mm Druck. Ausbeute 5,2 g = 90%.

Methyl-äthyl-amino-epicampher ist ein leicht bewegliches, gelbliches Öl von sehr schwach basischem Geruch.

Perchlorat: Die Base wurde in wenig Alkohol aufgenommen und mit 20-proz. Überchlorsäure versetzt. Erst beim Stehen und Reiben krystallisierte das Perchlorat in schönen farblosen, glänzenden Nadeln aus (Unterschied vom Methyl-äthyl-amino-campher). Es ist schwer löslich in Essigester, leicht in warmem und schwerer in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig. Es kommt aus allen vier Lösungsmitteln in Nadeln heraus, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren den konstanten Smp. 184—187° besitzen.

3,975 mg Subst. gaben 7,350 mg CO_2 und 3,975 mg H_2O
5,000 mg Subst. gaben 0,206 cm³ N_2 (19,5°, 733 mm)
$C_{13}H_{24}O_5NCl$ Ber. C 50,37 H 7,81 N 4,52%
Gef. „ 50,43 „ 7,75 „ 4,62%

Katalytische Reduktion des Methylamino-camphers.

30 g ganz reiner, frisch aus dem Perchlorat dargestellter Methylamino-campher wurden in 80 cm³ Alkohol gelöst und nach Zugabe von 20 cm³ Wasser und 15 g Nickelkatalysator hydriert. In 14 Stunden wurden 2740 cm³ Wasserstoff aufgenommen; dann wurde auf 50—60° geheizt, wobei in weiteren 22 Stunden noch 1120 cm³ aufgenommen wurden; zusammen 3860 cm³; berechnet für 2 H 3980. Die farblose Reaktionslösung wurde vom Katalysator abfiltriert und dieser mit Alkohol ausgekocht; die vereinigten Filtrate wurden unter vermindertem Druck konzentriert. Nach Zugabe von Kochsalzlösung wurde dann fünfmal ausgeäthert, wobei 29,4 g eines ganz dicken, farblosen Öles erhalten wurden. Bei der Destillation ging das Produkt unter 12 mm Druck bei 132—135° über und hinterliess nur ganz wenig Harz. Ausbeute 28,5 g = 94%.

Das Destillat ist vollkommen farblos, sehr dickflüssig und mit Schlieren durchsetzt: nach langem Stehen verwandelt es sich in eine halbfeste, mit Krystallen durchsetzte Masse. Durch wiederholte Fraktionierung ist kein einheitlicheres Produkt zu erhalten: eine Portion wurde abwechslungsweise je zweimal fraktioniert, ins Chlorhydrat verwandelt und dies aus Wasser umkrystallisiert, die daraus gewonnene Base ging zum Schluss bei der Destillation immer noch innerhalb 3° über (unter 12 mm Sdp. 131—134°).

Das erhaltene Methylamino-borneol (Formel VI) ist wahrscheinlich identisch mit dem von *Duden* und *Pritzkow* durch Reduktion von Methylamino-campher mit Natrium und Alkohol erhaltenen Produkt vom Sdp. 257—258° (744 mm). Ein genauer Vergleich ist

nicht möglich, da die Autoren über die Salze und Derivate der Verbindung nichts mitgeteilt haben.

Chlorhydrat: Die Base löst sich beim Erwärmen in mässig verdünnter Salzsäure auf: beim Erkalten krystallisiert das Salz in schönen Nadeln aus; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Essigester. Die aus Wasser erhaltenen Nadeln sind dicker, die aus Alkohol-Essigester dünner, Smp. (zers.) 315°.

5,192; 3,508 mg Subst. gaben 11,435; 7,75 mg CO_2 und 4,685; 3,225 mg H_2O
4,855 mg Subst. gaben 0,254 cm³ N_2 (16°, 744 mm)
$C_{11}H_{22}ONCl$ Ber. C 60,10 H 10,10 N 6,38%
Gef. „ 60,07; 60,25 „ 10,10; 10,29 „ 6,10%

Reduktion von Methylamino-campher mit Natrium in Benzol.

7 g Methylamino-campher wurden in 35 cm³ trockenem Benzol gelöst, mit 1,5 g Natrium versetzt und über Nacht unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Natrium mit etwas Alkohol zerstört, dann verdünnt mit Wasser und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verjagen von Äther und Benzol blieben 7,0 g rotgefärbtes, dickflüssiges Rohprodukt zurück, welches fraktioniert wurde. Unter 11 mm Druck gingen zwischen 110 und 122° 5 g als farblose, zum Teil krystalline Masse über. Der Rest (2 g) blieb als ganz dickflüssiges Harz zurück, daraus konnte nichts isoliert werden. Das Destillat wurde in starker Salzsäure in der Wärme aufgelöst, beim Erkalten schied sich ein schönes Chlorhydrat aus; nach einer weiteren Konzentration der Mutterlauge gewann man im ganzen 2,6 g Salz.

Das Chlorhydrat zeigt keinen definierten Schmelzpunkt; es verfärbt sich von 250° an, und ist bei 300° noch nicht geschmolzen, obwohl ein grosser Teil am oberen Ende der Kapillare sublimiert ist. Es lässt sich aus Wasser oder Eisessig umkrystallisieren; ist wenig löslich in Alkohol, schwer in Essigester, Aceton, leicht in Methylalkohol. Aus Wasser krystallisiert es in charakteristischen, beidseitig zugespitzten farblosen Nadeln.

3,900 mg Subst. gaben 0,266 cm³ N_2 (19°, 726,5 mm)
$C_{11}H_{22}ONCl$ 219,64 Ber. N 6,38% Gef. N 6,48%

Die freie Base ist farblos und fest: sie ist schwer löslich in Wasser, sehr leicht in allen organischen Lösungsmitteln ausser in Benzin und Petroläther, woraus sie umkrystallisiert werden kann. Sie bildet kleine kompakte, farblose Krystalle, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus leichtem Benzin den konstanten scharfen Smp. 84—85° besitzen.

4,200 mg Subst. gaben 11,145 mg CO_2 und 4,445 mg H_2O
3,987 mg Subst. gaben 0,281 cm³ N_2 (21°, 735 mm)
$C_{11}H_{21}ON$ 183,17 Ber. C 72,06 H 11,55 N 7,65%
Gef. „ 72,37 „ 11,84 „ 7,91%

Die Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs" nach *Zerewitinoff* ergab, dass die 2 Wasserstoffatome am Sauerstoff und am Stickstoff verschieden schnell reagieren; das Zeit-Volumen-Diagramm zeigt das sehr deutlich:

0,0944 g Subst. wurden in der Kälte nach *Zerewitinoff* umgesetzt. Mol.-Gew.: 183,2. Obige Menge verlangt:

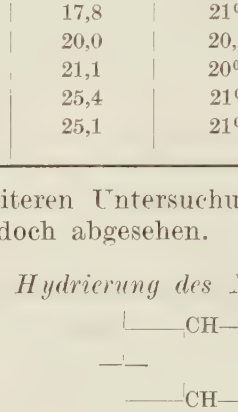
für 1 akt. H. 11,55 cm³ Methan (0°, 760 mm)
für 2 akt. H. 23,10 cm³ Methan (0°, 760 mm)

Gefunden wurden:

Zeit	cm³	Temp.	Druck	0°, 760 mm
30′	14,8	21°	737	13,0
50′	15,7	21°	737	13,8
85′	17,8	21°	737	15,6
120′	20,0	20,5°	737	17,6
145′	21,1	20°	737	18,5
Noch 15′ auf 85°	25,4	21°	737	22,3
Noch 30′ auf 85°	25,1	21°	741	22,2

Von einer weiteren Untersuchung dieses neuen Methylamino-borneols wurde jedoch abgesehen.

Katalytische Hydrierung des Methylamino-epicamphers.



Methylamino-epiborneol: 20 g Methylamino-epicampher, frisch dargestellt, wurden in 50 cm³ Alkohol und 25 cm³ Wasser gelöst und nach dem Versetzen mit 13 g Nickelkatalysator hydriert. Bei Zimmertemperatur wurden in 4 Stunden 2320 cm³ Wasserstoff aufgenommen; dann wurde auf 50—60° erhitzt, worauf die Wasserstoffaufnahme nach 4 Stunden zum Stillstand kam. Aufgenommen wurden im ganzen 2500 cm³; berechnet waren für 2 H 2650 cm³ Wasserstoff. Die farblose Lösung wurde vom Katalysator abfiltriert, letzterer mit Alkohol ausgekocht, beide Filtrate wurden im Vakuum eingeengt, mit Kochsalzlösung versetzt und ausgeäthert. Nach Verjagen des Äthers blieb eine feste krystalline Masse zurück, welche bei 100° im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 19,3 g = 95,5%.

Das rohe Methylamino-epiborneol destilliert fast restlos bei 134—135° unter 12 mm Druck, es erstarrt in der Vorlage in prächtigen, farblosen, eisblumenähnlichen Krystallen. Die destillierte Base sintert bei 106°, ist aber erst bei 116° klar geschmolzen. Sie ist leicht löslich, in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser.

Das Chlorhydrat wurde dargestellt durch Auflösen der Base in warmer Salzsäure; es krystallisiert in schönen, derben, farblosen Prismen beim Abkühlen aus. In Alkohol und Wasser ist es löslich, jedoch schwerer als das Methylamino-borneol-chlorhydrat. Es kann aus Wasser oder Alkohol-Essigester umkrystallisiert werden, und zeigt keinen definierten Schmelzpunkt: die Verbindung verkohlt vielmehr langsam von 250° an aufwärts.

4,839 mg Subst. gaben 10,70 mg CO_2 und 4,305 mg H_2O
4,248 mg Subst. gaben 0,248 cm³ N_2 (19°, 724 mm)
$C_{11}H_{22}ONCl$ 219,64 Ber. C 60,10 H 10,10 N 6,38%
Gef. „ 60,30 „ 9,95 „ 6,50%

Praktische Darstellung von Methylimino- und Methylamino-campher.

A. Methylimino-campher. Formel I.

Lässt man Methylaminlösung auf Campherchinon unter 100° und ohne Druckerhöhung einwirken, so findet auch eine Reaktion statt. Sie vollzieht sich auch schon bei längerm Stehen der Komponenten, ferner auch in wässrig-alkoholischer Lösung mit Methylamin-chlorhydrat und Natriumacetat. In allen Fällen entsteht die Iminobase: Methylimino-campher. Die besten Resultate erhielten wir nach folgender Vorschrift:

50 g Campherchinon, 50 g 33-proz. Methylaminlösung in absolutem Alkohol, mit 100 cm³ absolutem Alkohol verdünnt, wurden auf dem Wasserbad 20 Minuten unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und 12—24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Farbe der Lösung war nach dieser Zeit ein grünstichiges Gelb, im Gegensatz zur rein gelben Farbe von Campherchinon; ein Tropfen erstarrte auf dem Uhrglas nach sehr kurzer Zeit in eisblumenähnlichen Krystallen. Die Reaktionslösung wurde im Vakuum bei ca. 60° vom überschüssigen Methylamin und vom grössten Teil des Alkohols befreit und zur Krystallisation abkühlen gelassen; abgenutscht und mit wenig Alkohol gewaschen, waren es 36 g eines gelblichen, festen, stark basisch riechenden Körpers. Das Filtrat wurde nochmals eingeengt und nach dem Abkühlen die Krystallmasse auf Ton gestrichen: weitere 15 g konnten auf diese Weise gewonnen werden: zusammen 51 g = 95%.

Die rohe Base schmilzt bei 79—80°; sie enthält etwas Campherchinon und etwas Methylimino-epicampher (siehe später, S. 1094). Sie ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser, wird dadurch aber aus Alkohol nur ölig gefällt. Zum Umkrystallisieren eignet sich Benzin oder Petroläther; die Base kommt in fast farblosen Tafeln heraus, die nach mehrmaligem, ziemlich verlustreichen Umkrystallisieren den konstanten Smp. 84—85° zeigen.

Der reine Methylimino-campher Formel I riecht schwach basisch und ist ein sehr empfindlicher Körper. Er lässt sich nur unter vollkommenem Feuchtigkeitsausschluss aufbewahren, ansonst er im Laufe von einigen Monaten zu Campherchinon und Methylamin hydrolysiert wird. Die Base lässt sich unzersetzt destillieren unter 11 mm Druck bei 112—114°; das Destillat ist gelb; die Schmelze und die Lösungen der reinen, fast farblosen Base sind ebenfalls gelb gefärbt: eine teilweise Spaltung in Campherchinon und Methylamin ist höchst wahrscheinlich die Ursache der Farbe. Der Körper ist so empfindlich gegen Säuren, dass keine beständigen Salze dargestellt werden konnten. Auch Erwärmen mit reinem Wasser erträgt er nicht.

4,342 mg Subst. gaben 12,87 mg CO_2 und 3,935 mg H_2O
3,762 mg Subst. gaben 0,267 cm³ N_2 (24°, 741 mm)
$C_{11}H_{17}ON$ 179,14 Ber. C 73,68 H 9,56 N 7,82%
Gef. „ 73,77 „ 9,81 „ 7,95%

Polarisation in Benzol: (Mol.-Gew.: 179,14)

$p = 10$ $d_4^{20} = 0{,}8921$ $\alpha_D^{20} = 15{,}46^0$ (Dezimeterrohr)

$[\alpha]_D^{20} = 173{,}3^0$ $M_D = 310{,}45^0$

B. Methylamino-campher.

50 g Campherchinon, 50 g 33-proz. Methylaminlösung in absolutem Alkohol und 100 cm³ absolutem Alkohol wurden 20 Minuten unter Rückfluss gekocht und einen Tag stehen gelassen. Dann gab man die Lösung in eine Hydrierflasche, spülte mit wenig Alkohol nach und hydrierte nach dem Versetzen mit 25 g Nickelkatalysator. Dabei wurde die Luft durch Stickstoff verdrängt statt durch Kohlendioxyd, weil dieses von der stark basischen Lösung lebhaft absorbiert wird. Die Wasserstoffaufnahme verlief ausserordentlich schnell, unter merkbarer Erwärmung des Reaktionsgemisches. Berechnet für 2 H 7,2 Liter.

Aufgenommen wurden nach 110′ 6670 cm³.

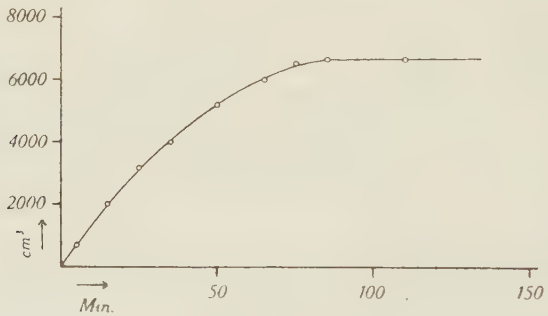


Fig. 1.

Die Hydrierungskurve Fig. 1 zeigt den glatten Verlauf der Reduktion.

Die grün gefärbte Lösung wurde dann vom Katalysator abfiltriert, letzterer mit Alkohol ausgekocht, die Filtrate wurden vereinigt und im Vakuum vom Methylamin und vom Alkohol befreit. Dann versetzte man mit verdünnter Salzsäure und schüttelte fünfmal mit Äther aus. Dabei gingen 1,2 g eines farblosen, festen Körpers in den Äther, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den Smp. 203,5° zeigte. Der Körper ist Oxycampher[1]), eine Verbindung, die leicht durch Reduktion des Campherchinons entsteht: sie entspricht also der Menge Campherchinon, die sich nicht umgesetzt hatte.

Die wässerige Lösung wurde dann alkalisch gemacht, wobei sich die Base ausschied zusammen mit Nickelhydroxyd, das sich als recht störend erwies. Entweder wurde nun mit Wasserdampf

[1]) *Manasse*, B. **30**, 659 (1897); Smp. 203—205°.

destilliert oder aber nach dem Absaugen vom Nickelhydroxyd mit Äther extrahiert. Die Ausbeuten betrugen 53 g der gelbgefärbten Rohbase = 97%. Der so erhaltene Methylamino-campher enthält noch ca. 1 g Methylamino-epicampher: zur Reindarstellung der Basen reinigte man sie über die Perchlorate, welche direkt aus dem Rohprodukt mit ca. 40-proz. Überchlorsäure dargestellt wurden; nach dem Abfiltrieren (48 g) wurde das Filtrat eingeengt und das ausgeschiedene Salz auf Ton gestrichen: weitere 24 g, zusammen 72 g Perchlorate.

Das Roh-Perchlorat wurde der fraktionierten Krystallisation unterworfen: man verwendet am zweckmässigsten Essigester als Lösungsmittel, worin die Perchlorate kalt aufgenommen werden. Von einem kleinen Rest Methylamino-epicampher-perchlorat wird abfiltriert, die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt, und langsam erkalten gelassen: dabei krystallisiert das Methylamino-campher-perchlorat in dicken Prismen, das Epicampher-Derivat hingegen in ganz dünnen Nadeln aus. Nach dem Zerdrücken des Krystallkuchens lässt sich das Epicampher-Derivat mechanisch abtrennen, durch wiederholtes Ausschütteln der Krystallmasse mit der Mutterlauge, welche abdekantiert und immer wieder von suspendierten Perchlorat des Methylamino-epicamphers abgenutscht wird. Eine zweite Krystallisation liefert dann sowohl das Methylamino-campher- als auch das Methylamino-epicampher-perchlorat vollkommen rein.

Ausbeute an reinen Perchloraten:

Methylamino-epicampher	1,5 g = 1,75%
Methylamino-campher	ca. 65 g = 77%

Die erhaltenen Perchlorate wurden mit den früher aus Methylamin und Campherchinon direkt entstandenen Körper verglichen, und erwiesen sich als vollkommen identisch.

Äthylimino-campher.

15 g Campherchinon, 20 g 33-proz. Äthylaminlösung in absolutem Alkohol (1,64 Mol), 30 cm³ absoluter Alkohol wurden während 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss zum Sieden erhitzt und hierauf 24 Stunden stehen gelassen. Die nachfolgende Verarbeitung führte man gerade so aus wie die früher beschriebene Isolierung des Methylimino-camphers, sie lieferte 15,6 g = 89% rohen Äthylimino-campher, vom Smp. 61—62°, in gelb gefärbten Krystallen. Die Base ist fast ebenso säureempfindlich wie das Methyl-Derivat; leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser, umkrystallisierbar aus Benzin oder Petroläther. Sie bildet rechteckige, fast farblose Tafeln; roh riecht sie stark basisch, rein hingegen viel schwächer. Der Schmelzpunkt des zweimal umkrystallisierten Körpers ist konstant und beträgt 63—64°.

5,069 mg Subst. gaben 0,321 cm³ N_2 (21°, 737 mm)
$C_{12}H_{19}ON$ 139,16 Ber. N 7,25 Gef. N 7,13%

Polarisation in Benzol:

$p = 10$ $d_4^{20} = 0{,}8900$ $\alpha_D^{20} = 15{,}69°$ (Dezimeterrohr)
$[\alpha]_D^{20} = 176{,}3°$ $M_D = 340{,}5°$

Hydrierung zu Äthylamino-campher.

Das wie oben behandelte alkoholische Reaktionsgemisch wurde mit 10 cm³ Alkohol in die Hydrierflasche gespült und nach Zugabe von 7 g Nickelkatalysator hydriert. Berechnet für 2 H 2170 cm³. Die Aufnahme von Wasserstoff war ebenso glatt und schnell wie beim Methylimino-campher und war nach anderthalb Stunden beendet (2050 cm³).

Die entsprechende Behandlung der Reaktionsflüssigkeit lieferte 0,3 g rohen Oxycampher als halbfeste Masse und 16,4 g = 93% Rohbase, welche bald in der Kälte erstarrte. Sie wurde der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei 16,1 g = 91% scharf bei 118° unter 12,5 mm Druck übergingen. Die Überführung ins Perchlorat mit 20-proz. Säure lieferte 22,0 g = 82% reines, einheitliches Salz. Es erwies sich als vollkommen identisch mit dem Perchlorat des aus Äthylamin und Campherchinon bei höherer Temperatur entstandenen Äthylamino-camphers.

Versuche, durch fraktionierte Krystallisation usw. den unbekannten Äthylamino-epicampher zu isolieren, schlugen fehl: das erhaltene Produkt erwies sich vielmehr als einheitlich. Beschreibung der Base und des Perchlorates siehe früher (S. 1087).

Die Kondensation von Campherchinon mit Ammoniak; Darstellung von β-Amino-campher.

Die Einwirkung von alkoholischer Ammoniaklösung auf Campherchinon erfolgt nicht so leicht wie mit Methylamin. Es musste hier unter Druck und bei 100° gearbeitet werden. 10 g Campherchinon und 26 g einer 20-proz. alkoholischen Ammoniaklösung wurden im Einschmelzrohr während 2 Stunden auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten schied sich kein Campherchinon mehr aus. Der Röhreninhalt wurde mit 30 cm³ Alkohol in die Hydrierflasche gespült, nach der Verdrängung der Luft durch Stickstoff wurde mit 10 g Nickelkatalysator hydriert. Die Hydrierung (Kurve 1) ging anfangs bei Zimmertemperatur schnell vor sich, hörte aber auf, als ¾ der berechneten Menge Wasserstoff aufgenommen waren. Berechnet für 2 H = 1440 cm³, nach 45 Minuten 1030 cm³. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung geschah in der üblichen Weise. An Rohbasen wurden 9,0 g eines halbfesten, stark basischen Produktes erhalten. Unter 11 mm Druck gingen zwischen 115—125° 6,8 g über, wachsartige Masse von unangenehmem Geruch und gelblicher Farbe. Die Ausbeute an Amino-campher betrug 67%. Bei einem zweiten Versuch wurde derselbe Ansatz gewählt, doch wurde diesmal nur eine Viertelstunde auf 100° gehalten. Die Hydrierung verlief diesmal viel besser, nach 30 Minuten waren 1230 cm³ Wasserstoff aufgenommen (siehe die Hydrierungskurve 2). Die Destillation unter 14 mm Druck lieferte

zwischen 120 und 122° übergehend 8,5 g Amino-campher = 84,5%, Rückstand 0,7 g. Zur Identifizierung wurde das Oxim dargestellt.

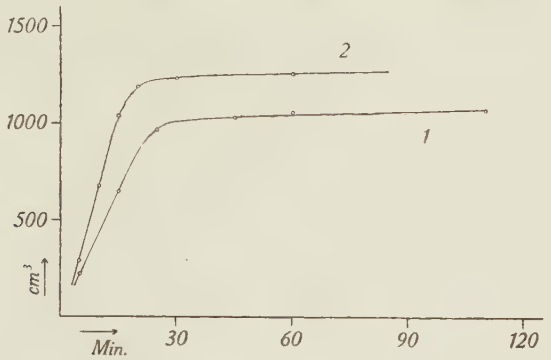


Fig. 2.

Oxim: 2 g des erhaltenen Amino-camphers wurden mit Salzsäure neutralisiert, und nach der Vorschrift von *Lapworth* und *Harvey*[1]) behandelt. Man erhielt auf diese Weise 1,3 g rohes Oxim; nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder aus Wasser besass die in schönen Blättchen krystallisierende Verbindung den Smp. 142—143°. Die Mischprobe mit einem Oxim aus Amino-campher dargestellt nach der früheren Methode (Smp. 143—144°) ergab keine Depression (142—143°) (*Lapworth* und *Harvey*[1]), Smp. 144—145°).

Dihydro-dicamphen-pyrazin: 4 g Substanz wurden 18 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt[2]). Die Isolierung des gebildeten Produktes ergab 2,4 g = 67%. Nach dem Reinigen über das Chlorhydrat und dem Umkrystallisieren aus Ligroin besass der Körper den Smp. 114—115° (*Duden*[2]), Smp. 116°).

Der nach der neuen Methode erhaltene Amino-campher ist, soweit es uns möglich war zu entscheiden, einheitlich:

Wir lösten die Base in Äther, und fällten das Chlorhydrat mit Salzsäuregas. Das Salz unterwarfen wir einer sehr sorgfältigen fraktionierten Krystallisation aus Alkohol-Essigester-Gemischen. Dieselbe Methode hatte schon glatt zum Ziele geführt, als es sich darum handelte, das aus dem neuen Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin durch Säurespaltung erhaltene Gemisch von Amino-campher und Amino-epicampher zu trennen (siehe die folgende Abhandlung). Dabei wurde das Chlorhydrat des Epicampher-Derivates in den schwerlöslichen Fraktionen angereichert und schliesslich rein erhalten.

In vorliegendem Falle erhielten wir aber aus den extremen Fraktionen immer nur das bekannte Amino-campher-oxim bei Behandlung mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natriumacetat. Auch der Zersetzungspunkt des Chlorhydrates wurde zu 221—222° gefunden[3]). Wir wählten die Oximbildung zur Charakterisierung des erhaltenen Produktes, weil erstens die zwei Oxime deutlich verschieden sind: Amino-campher-oxim krystallisiert wasserfrei, Amino-epicampher-oxim mit Krystallwasser, welches einen doppelten Schmelzpunkt verursacht[4]); zweitens sind die Bedingungen, unter

[1]) Soc. **81**, 550 (1902).

[2]) *Duden* und *Pritzkow*, A. **307**, 207 (1899).

[3]) *Claisen* und *Manasse*, A. **247**, 90 (1888); Smp. (Zers.) 222—225°.

[4]) Amino-campher-oxim: Smp. 144—145° (*Lapworth* und *Harvey*, loc. cit.); Amino-epicampher-oxim: wasserhaltg. Smp. 115°, dann ca. 140°; wasserfrei Smp. 153° (*Forster* und *Spinner*, Soc. **101**, 1356 (1912)).

denen die zwei Oxime entstehen, verschiedene: während Amino-epicampher-oxim schon bei Zimmertemperatur entsteht[1]), reagiert Amino-campher erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° [2]).

Wir verglichen noch ein frisch durch Reduktion von Isonitroso-campher dargestelltes Präparat, mit dem nach unserer Methode dargestellten Amino-campher: beide Basen siedeten unter 14 mm Druck bei 116—118°: sie wurden sofort nach dem Destillieren durch ätherische Salzsäure in die Chlorhydrate verwandelt, und diese in 10-proz. wässeriger Lösung polarisiert.

Polarisation von Amino-campher-chlorhydrat in Wasser.

$p = 10$ (Mol.-Gew.: 203,60)

aus Isonitroso-campher	aus Campherchinon
$d_4^{20} = 1{,}0165$	$d_4^{20} = 1{,}0171$
$\alpha_D^{20} = 1{,}30°$ (Dezimeterrohr)	$\alpha_D^{20} = 1{,}17°$ (Dezimeterrohr)
$[\alpha]_D^{20} = 12{,}79°$	$[\alpha]_D^{20} = 11{,}50°$
$M_D = 26{,}04°$	$M_D = 23{,}42°$

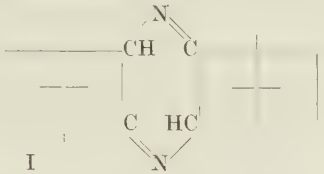
Ausbeuten: Die neue Methode zur Herstellung des Amino-camphers liefert, vom Campher aus gerechnet, eine Ausbeute von 76,0%; die alte Methode[3]) liefert Isonitroso-campher in einer Ausbeute von ca. 50%, daraus ca. 90% Amino-campher, zusammen also eine Ausbeute von 45%.

II. Konstitution und Synthese des Iso-dicamphen-pyrazins.

In der vorhergehenden Abhandlung wurde mitgeteilt, dass bei der Einwirkung von primären aliphatischen Aminen auf Campherchinon unter Druck und bei höherer Temperatur neben den niedrig siedenden Basen, Alkylamino-campher und -epicampher, ein hochsiedendes gelbes Harz sich bildet. Aus diesem liessen sich zwei Körper absondern, der eine erwies sich als das schon von *Einhorn* und *Jahn*[4]) aus Amino-campher beim Erhitzen mit Amino-campherchlorhydrat erhaltene Iso-dicamphen-pyrazin, der andere als eine Substanz, die der Analyse nach isomer war mit Dihydro-dicamphen-pyrazin, das *Duden*[5]) und Mitarbeiter bei Gelegenheit ihrer klassischen, schönen Arbeiten auf dem Camphergebiete vor längerer Zeit schon erhalten

[1]) *Forster* und *Spinner*, loc. cit.
[2]) *Lapworth* und *Harvey*, loc. cit.
[3]) *Claisen* und *Manasse*, A. **247**, 90 (1888).
[4]) B. **35**, 3661 (1902).
[5]) A. **307**, 207 (1899).

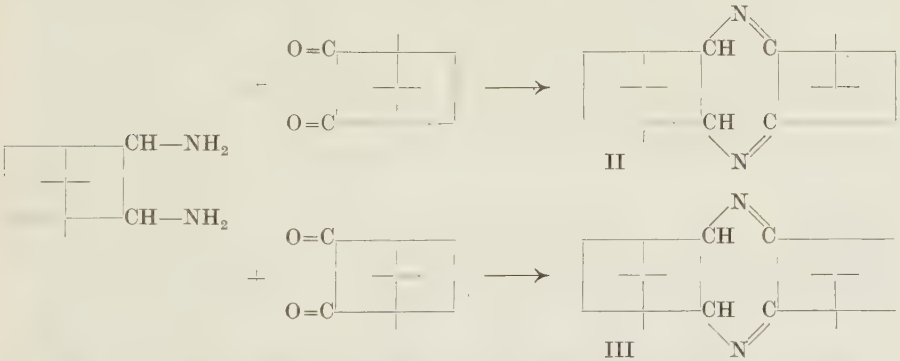
hatten. Es entstand durch Autokondensation zweier Molekeln und hat zweifellos die Konstitution I:



I

Welche Konstitution kommt unserem neuen isomeren Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin zu? Wir versuchten die Verbindung in grösserer Menge darzustellen durch Kondensation der Diamino-camphane (des α-Derivates von *Duden*[1]) oder des β-Derivates von *Rupe* und *Bohny*[2])) mit Campherchinon: das gelang in Eisessig mit Zinkchlorid. Beide Diamine lieferten denselben Körper, und zwar das neue Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin, nicht aber das *Duden*'sche.

Diese Synthese ist indes nicht beweisend für die Konstitution des neuen Dihydro-pyrazins. Die Isomerie der beiden Verbindungen beruht nicht etwa auf einer verschiedenen Lagerung der Doppelbindungen, denn das Iso-dihydro-derivat lässt sich leicht durch Oxydation in Iso-dicamphen-pyrazin verwandeln, verschieden von dem Dicamphen-pyrazin von *Duden*, welches ebenfalls durch Oxydation aus dem Dihydroderivat entstanden war. Bei dieser Kondensation können zwei Formeln erwartet werden.



II

III

Es wurde nun angenommen, das Dihydroderivat von *Duden* besitze die Formel I oder II, dann müsste dem neuen Körper die Formel III zukommen. In diesem Falle aber wäre er entstanden durch Vereinigung von einer Molekel Amino-campher mit einer Molekel Amino-epicampher[3]). Dass dem wirklich so ist, konnte durch folgende Synthese bewiesen werden: Amino-campher-oxim wurde kon-

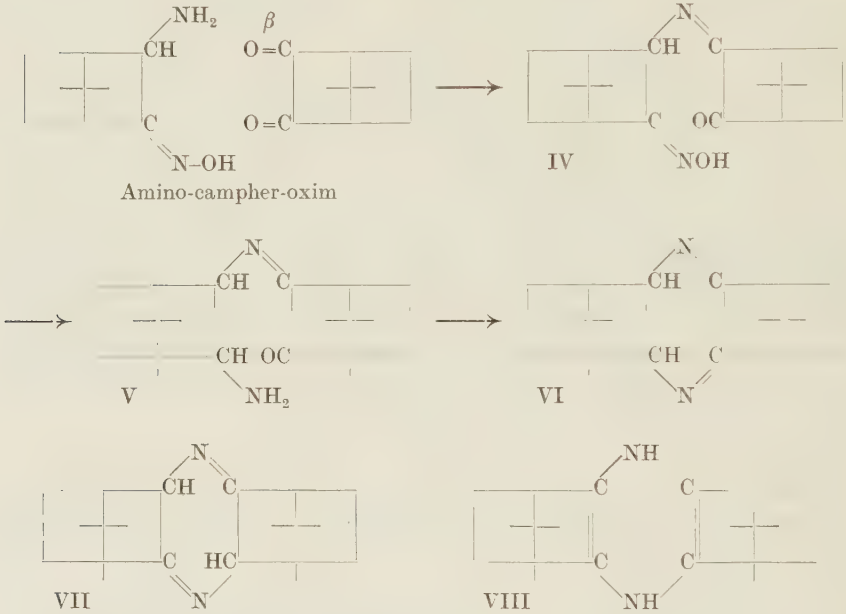
[1]) C. **1905**, II, 176.

[2]) Helv. **19**, 1305 (1936).

[3]) Über die Entstehung der Epicampher-Derivate vgl. die vorhergehende Abhandlung.

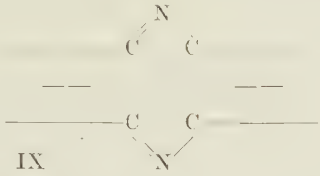
densiert mit Campherchinon, es war mit Sicherheit anzunehmen, dass die Verbindung am β-Carbonyl erfolgen würde. Die neue Substanz hat die Formel IV; dieses Keto-imid ist durch Säuren leicht spaltbar. Wurde das Imid mit Nickel hydriert, so ging es mit grosser Leichtigkeit über ein nicht isoliertes Amin in das neue Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin über, das vollkommen identisch mit dem aus Campherchinon und Methylamin erhaltenen Produkte war.

Hydrierung und Ringschluss erfolgen hier in einer Operation.



Zwei Formeln sind hier möglich, VI III und VII, eine dritte, VIII, ist deswegen ausgeschlossen, weil die Verbindung nach der Methode von *Zerewitinoff* kein Methan gibt. Da mit Säuren eine glatte Spaltung in eine Molekel Amino-campher und eine Molekel Amino-epicampher erfolgt, ohne dass eine Spur Campherchinon entsteht, was nach Formel VI zu erwarten gewesen wäre, so ist Formel VII sehr wahrscheinlich. Lässt man das Gemisch aus Amino-campher und Amino-epicampher, wie es aus der Spaltung des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins entsteht, für sich stehen, so bildet sich nach einigen Wochen eine reichliche Menge des Ausgangsproduktes. Diese Tatsache dürfte die Entscheidung endgültig zugunsten der Formel VII fällen. Die Umlagerung einer Doppelbindung muss also, bei der Bildung aus Diamino-camphan und Campherchinon, vielleicht unter dem Einflusse des Zinkchlorids erfolgen, bei der Synthese aus Amino-campher-oxim und Campherchinon

entweder schon bei der Kondensation oder bei der katalytischen Hydrierung. Wie schon erwähnt, lässt sich das neue Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin leicht oxydieren zum Iso-dicamphen-pyrazin; es ist das der von *Einhorn* und *Jahn* erhaltene Körper, dessen Konstitution damit bewiesen ist, IX.



IX

Auffallend ist, dass diese Autoren durch Erhitzen von Amino-campher mit seinem Chlorhydrate neben dem erwarteten auch dieses Iso-pyrazin erhielten, das sich doch zur einen Hälfte vom Amino-epicampher ableitet.

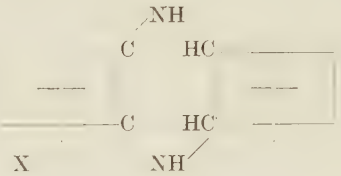
Offenbar sind bei der hohen Reaktionstemperatur Übergänge von der Campher- in die Epicampher-Reihe möglich. Diese Tatsache könnte zum Teil erklären, dass bei der in der vorhergehenden Arbeit mitgeteilten Kondensation reichliche Mengen Epicampherderivat entstehen, obwohl die von uns jetzt auch verwirklichte primäre Kondensation nur eine minimale Menge Methylimino-epicampher liefert. Allerdings ist die Temperatur, bei der die Kondensation von Campherchinon und Methylamin nach *Rupe* und *Martin*[1]) ausgeführt wurde, viel tiefer als die der Reaktion von *Einhorn* und *Jahn*[2]).

Ferner kann man aus der ausschliesslichen Bildung des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins aus den Diamino-camphanen und Campherchinon, wo der Formel nach die Wahrscheinlichkeit für den Ringschluss zur Iso- und zur *Duden*'schen Reihe die gleiche zu sein scheint, schliessen, dass die Iso-Reihe sich unverhältnismässig leichter bilden muss als die *Duden*'sche. Diese Tatsache steht im Einklang mit der ganz unerwarteten Bildung des Iso-dicamphen-pyrazins, beim Versuch von *Einhorn* und *Jahn*[2]). Sie erklärt ferner, wieso auch bei der Kondensation von Campherchinon und Methylamin nur die Iso-Körper isoliert werden konnten (vorhergehende Abhandlung).

Iso-dicamphen-pyrazin und Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin liessen sich weder mit Nickel noch mit Palladium hydrieren, auch nicht unter 100 Atm. und bei 80°. Dagegen führte die Behandlung mit Natrium und Alkohol zum Ziele, doch entstand hier nur ein Tetrahydroderivat. Auch *Duden* gibt an, das Rohprodukt der von ihm ausgeführten Reduktion habe Analysenwerte gegeben, welche nicht ganz auf das Piperazin stimmten, jedoch gelang es ihm auf dem Umwege über das Dinitrosamin das reine Dicamphan-piperazin zu erhalten. Wir konnten unseren Körper, das Iso-tetra-hydro-

[1]) loc. cit. [2]) loc. cit.

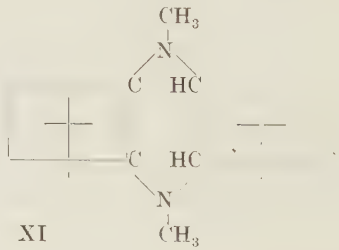
dicamphen-pyrazin, ohne weiteres durch Umkrystallisieren analysenrein erhalten (X).



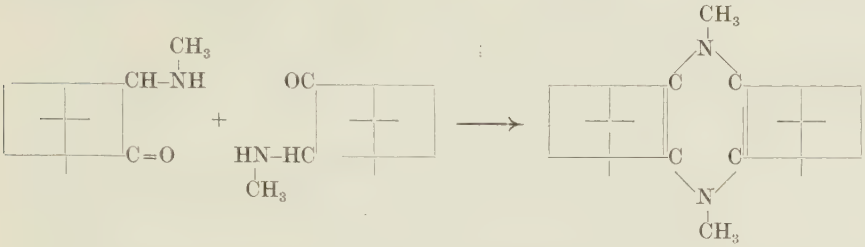
Somit war nun die Konstitution des neuen bei der Einwirkung von Alkylamin auf Campherchinon entstandenen Dihydro-dicamphen-pyrazins aufgeklärt, sowie die der Verbindung von *Einhorn* und *Jahn*. Aber es galt noch eine Frage zu beantworten: weshalb entstehen beim Arbeiten mit Alkylaminen alkyl-freie Pyrazine. Was ist bei diesen Ringbildungen aus den Alkylen geworden? Wir müssen eingestehen, dass diese Frage von uns nicht vollkommen beantwortet werden kann.

Es sind drei Erklärungen möglich: entweder entstehen die Verbindungen aus Campherchinon und dem aus der Spaltung von Methylamin entstandenen Ammoniak (siehe die vorhergehende Arbeit), oder es bilden sich primär methylierte Ringverbindungen, welche irgendwie unter Verlust der Methylgruppen in die methylfreien Körper übergehen, oder aber es kondensieren sich die primär gebildeten Methylamino-campher und Methylamino-epicampher unter gleichzeitiger Abspaltung von Methylalkohol oder von Formaldehyd. In allen drei Fällen würde die Reduktionswirkung des Methylamins eine wichtige Rolle spielen.

Folgende Versuche wurden angestellt: Methylamino-campher wurde hoch erhitzt, erfuhr aber keine wesentliche Veränderung. Campherchinon mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erwärmt lieferte nur Imino-campher, bei sehr langem Erhitzen aber eine colophoniumartige Masse, aus der jedoch kein Iso-dicamphen-pyrazin-Derivat isoliert werden konnte. Eine Reihe von Versuchen wurde angestellt, die uns zu den Methylderivaten des Dihydro- und Iso-tetrahydro-dicamphen-pyrazins führen sollten. Das Dihydro-derivat gibt nur ein Jodmethylat, dafür liefert das Tetrahydro-derivat eine Dimethylverbindung, XI.



Schwache einsäurige Base. Bei der Einwirkung von 1 Mol Methylamino-campher auf 1 Mol Methylamino-epicampher wäre folgendes zu erwarten gewesen:



N-Dimethyl-iso-dihydro-dicamphen-pyrazin

Es wäre nun möglich gewesen, dass eine derartige Verbindung die CH_3-Gruppen bei höherer Temperatur abgegeben hätte, um in ein Pyrazin überzugehen, und dieses Pyrazin wäre dann vermittels des Methyles des Methylamins reduziert worden, wie in der vorhergehenden Abhandlung der Methyl-imino-campher. Indessen lieferte die thermische Zersetzung dieser Verbindungen (siehe den experimentellen Teil am Schluss der Arbeit) neben einer kleinen Menge Iso-dicamphen-pyrazin, ein Gemisch von Gasen, das ca. 22% Methan und 10,4% Äthan enthielt. Es scheint sich also wenigstens teilweise eine Abspaltung von CH_3-Gruppen, eventuell als freie Methylradikale, vollzogen zu haben.

In dieser Arbeit wurde die Konstitution der Iso-dicamphen-Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Methylamin auf Campherchinon entstehen, vollkommen aufgeklärt, ebenso die Struktur des von *Einhorn* und *Jahn* beschriebenen Iso-dicamphen-pyrazins.

Experimentelles.

Aus dem basischen, hochsiedenden Destillat, welches bei der Kondensation von Campherchinon und Methylamin bei höherer Temperatur entstanden war, liess sich durch Versetzen mit wenig Alkohol ein schön krystallisierender Körper isolieren, ferner das schwerlösliche Pikrat einer unbekannten Base. Der erstere erwies sich als identisch mit dem von *Einhorn* und *Jahn*[1]) aus Aminocampher und dessen Chlorhydrat als Nebenprodukt erhaltenen Iso-dicamphen-pyrazin. Wir konnten die von den genannten Autoren beschriebenen Eigenschaften vollauf bestätigen, und stellten, neben schon bekannten, einige neue Derivate der Verbindung dar. Im folgenden sind unsere Beobachtungen bezüglich des Iso-dicamphen-pyrazins zusammengestellt.

[1]) B. **35**, 3661 (1902).

Iso-dicamphen-pyrazin.

Die schön krystallisierende Base zeigt den konstanten Smp. 204,5—205° [1]) nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Wir bestimmten die Löslichkeit der Verbindung in Benzol, Cyclo-hexan und Dioxan, und fanden folgende Werte:

Löslichkeit bei 20° in 100 g: Benzol: 13,5 g; Cyclo-hexan: 7,5 g; Dioxan: 2,0 g.

4,365; 5,265; 4,110 mg Subst. gaben 12,95; 15,625; 12,19 mg CO_2 und 3,80; 4,48; 3,51 mg H_2O

3,138; 3,354 mg Subst. gaben 0,258; 0,268 cm³ N_2 (17,5°, 738 mm; 23,5°, 761 mm)

$C_{20}H_{28}N_2$ Ber. C 81,01 H 9,52 N 9,46%

Gef. „ 80,91; 80,94; 80,89 „ 9,69; 9,52; 9,55 „ 9,38; 9,21%

Polarisation in Benzol:

$p = 10$ $d_4^{20} = 0{,}8916$ (Dezimeterrohr)

Linie	C (H)	(Ca)	D (Na)	(Hg)	(Cu)	F (H)
Å	6563	6162	5893	5460,7	5105,6	4861
α^{20}	0,89°	1,05°	1,18°	1,45°	1,74°	2,04°
$[\alpha]^{20}$	9,98°	11,78°	13,23°	16,26°	19,51°	22,88°
M	29,58°	34,88°	39,20°	48,17°	57,81°	67,78°

$$\frac{F}{C} = 2{,}292$$

Bekannte Derivate:

Mono-jodmethylat: Den Zersetzungspunkt fanden wir nach einmaligem Umkrystallsieren konstant bei 259° [2]).

7,087 mg Subst. gaben 3,80 mg AgJ

$C_{21}H_{31}N_2J$ Ber. J 28,97 Gef. J 28,98%

Mono-pikrat: Wir fanden den Smp. 204—206° [3]).

Neue Derivate:

Mono-tetrachloro-auriat.

Fügt man zu einer Lösung der Base in konz. Salzsäure Goldchloridlösung, bis die momentan eintretende gelbe Fällung nicht mehr zunimmt, so erhält man ein Salz, goldgelbes Pulver, das in Alkohol leicht löslich ist. Nach kurzer Zeit aber scheidet sich aus dieser Lösung die unten beschriebene Doppelverbindung aus. Das mit Salzsäure gewaschene und getrocknete Mono-tetrachloro-auriat schmilzt unter Zersetzung bei 254—255°. Zur Analyse wurde mit konz. Schwefelsäure abgeraucht.

5,872 mg Subst. gaben 1,813 mg Au

$C_{20}H_{29}N_2Cl_4Au$ Ber. Au 30,99 Gef. Au 30,87%

Aurichlorid-doppelsalz („Modifiziertes“ [4]) Salz):

Wir lösten das Tetrachloro-auriat des Iso-dicamphen-pyrazins in wenig kaltem Alkohol auf: nach einigen Stunden begann die Krystallisation des Doppelsalzes, welches nach 2 Tagen abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

[1]) *Einhorn* und *Jahn*, loc. cit.; Smp. 202—203°.

[2]) *Einhorn* und *Jahn*, loc. cit., Smp. (Zers.) 260°.

[3]) *Einhorn* und *Jahn*, loc. cit., Smp. 203°.

[4]) *Stoehr*, J. pr. [2] **45**, 37 (1892); **53**, 504 (1896).

Der Körper bildet schöne, lange goldgelbe Nadeln vom Zersetzungspunkt 249—251°; er ist schwerlöslich in Wasser, umkrystallisierbar aus warmem Alkohol oder Eisessig.

5,679; 6,212 mg Subst. gaben 1,866; 2,043 mg Au

$C_{20}H_{28}N_2Cl_3Au$ Ber. Au 32,89 Gef. Au 32,86; 32,75%

Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin.

Das oben erwähnte, schwerlösliche Pikrat wurde nach dem Umkrystallisieren durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumhydroxyd und Äther zersetzt und die Ätherlösung wiederholt mit Sodalösung nachgeschüttelt. Die erhaltene, farblose Base erwies sich als das Dihydroderivat des Iso-dicamphen-pyrazins.

Die freie Base ist fest und krystallin, leichtlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Der Körper konnte unter keinen Umständen umkrystallisiert werden: die reinen Lösungsmittel hinterlassen beim Abdunsten ein dickes Öl, welches nur langsam beim Reiben fest wird. Auch aus Mischungen von Alkohol, Aceton usw. mit Wasser schieden sich immer nur Öltropfen aus. Die Verbindung wurde deshalb immer durch Umkrystallisieren des Pikrates und Destillieren der freigemachten Base gereinigt. Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin lässt sich im Vakuum glatt destillieren, es geht unter 12,5 mm Druck bei 197—198° als ganz dickes, leicht gelbliches Öl restlos über, welches nach einigen Stunden zu krystallisieren anfängt und schliesslich, schneller bei mässigem Erwärmen, ganz fest wird. Die reine Base zeigt den Smp. 71—72°.

4,760; 4,282 mg Subst. gaben 14,03; 12,64 mg CO_2 und 4,28; 3,98 mg H_2O

4,739; 3,246 mg Subst. gaben 0,399; 0,262 cm³ N_2 (22°, 736 mm; 24°, 761 mm)

$C_{20}H_{30}N_2$ Ber. C 80,47 H 10,14 N 9,39%

Gef. „ 80,38; 80,51 „ 10,06; 10,40 „ 9,34; 9,29%

Die Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs" *(Zerewitinoff)* lieferte kein Methan.

Polarisation in Benzol:

$p = 10$ $d_4^{20} = 0{,}8931$ $\alpha_D^{20} = 34{,}62°$ (Dezimeterrohr)

$[\alpha]_D^{20} = 387{,}63°$ $M_D = 1156{,}1°$

Polarisation in Chloroform:

$p = 0{,}72616$ $d_4^{20} = 1{,}488$ $\alpha_D^{20} = 7{,}14°$ (2-Dezimeterrohr)

$[\alpha]_D^{20} = 330{,}2°$ $M_D = 984.8°$

(0,2703 g wurden in Chloroform gelöst und auf 25 cm³ aufgefüllt.)

Mono-perchlorat.

1 g Base wurde in wenig Alkohol aufgenommen, mit 20-proz. Überchlorsäure versetzt und allmählich mit Wasser verdünnt. Dabei krystallisierten 1,3 g Perchlorat aus. Das Salz ist leichtlöslich in Alkohol, schwer in Wasser, und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, derben, mattglänzenden Prismen vom Zersetzungspunkt 246,5°.

3,163 mg Subst. gaben 0,193 cm³ N_2 (24°, 761 mm)

11,321 mg Subst. gaben 4,15 mg AgCl

$C_{20}H_{31}O_4N_2Cl$ Ber. N 7,03 Cl 8,89%

Gef. „ 7,08 „ 9,08%

Mono-pikrat.

Die alkoholische Lösung der Base wird durch alkoholische Pikrinsäurelösung momentan gefällt: das sehr schwerlösliche Pikrat kommt fast quantitativ in schönen, gelben, glänzenden Schuppen heraus. Es lässt sich aus viel Alkohol umkrystallisieren und bildet charakteristische, abgeplattete, kleine glänzende verfilzte Nadeln, von einem hellen, leuchtenden Gelb. Sehr schwerlöslich in Wasser, Äther, etwas leichter in Alkohol und Eisessig, löslich in Benzol und Aceton. Es lässt sich auch aus Eisessig und Wasser oder Aceton und Wasser umkrystallisieren, zersetzt sich in Krystallform bei 196,5°, fein gepulvert aber bei 190°.

3,997 mg Subst. gaben 0,468 cm³ N_2 (18°, 724 mm)
$C_{26}H_{33}O_7N_5$ Ber. N 13,28 Gef. N 13,08%

Mono-jodhydrat.

0,8 g Base wurden in wenig Alkohol aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure und dann mit 10-proz. Kaliumjodidlösung versetzt. Die sofort eintretende, gelbliche Fällung von krystallinen Blättchen wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das Jodhydrat ist löslich in Alkohol, schwer in Wasser, besitzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Zersetzungspunkt 231°, dem eine bei 208° beginnende Verfärbung vorangeht, und bildet fast farblose, leicht gelbliche glänzende Blättchen.

4,064 mg Subst. gaben 0,228 cm³ N_2 (18,5°, 736 mm)
$C_{20}H_{31}N_2J$ Ber. N 6,57 Gef. N 6,36%

Mono-jodmethylat.

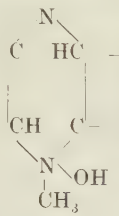
4 g Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin wurden in 8 cm³ absolutem Methylalkohol gelöst, mit 10 g Methyljodid versetzt und nach 12-stündigem Stehen noch 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Methyljodids wurde das Reaktionsprodukt in eine Schale gegossen und an der Luft trocknen gelassen; dann wurde die gebildete, krystalline Kruste mit Äther zerrieben, abgenutscht und mit Äther nachgewaschen. Ausbeute 5,8 g eines ganz hellgelb gefärbten, schön krystallinen Körpers (98%). Das Rohprodukt wurde aus Wasser umkrystallisiert und zeigte dann den konstanten Zersetzungspunkt 245—246°. Gelbliche, glänzende schöne Nadeln, welche sich im Wasser farblos auflösen und sich am Licht nach und nach dunkel färben. Leichtlöslich in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Äther, umkrystallisierbar aus heissem Wasser. Die thermische Zersetzung führt beim Erhitzen auf ca. 240° zu Iso-dicamphen-pyrazin[1]).

3,456 mg Subst. gaben 7,25 mg CO_2 und 2,385 mg H_2O
$C_{21}H_{33}H_2J$ Ber. C 57,25 H 7,55%
Gef. „ 57,21 „ 7,72%

Wir versuchten, ob bei höherer Temperatur eine weitere Methylierung möglich sei, so z. B. durch Erhitzen im Rohr auf 100° während 20 Stunden; wir erhielten aber immer dasselbe Mono-jodmethylat.

[1]) Vgl. *Duden* und *Pritzkow*, A. **307**, 207 (1899).

N-Methyl-iso-dihydro-dicamphen-pyrazinium-hydroxyd.



2 g Jodmethylat wurden in Wasser suspendiert und mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt. Nach einigem Schütteln zeigte die wässrige Lösung keine Reaktion der Jod-ionen mehr; die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde abfiltriert, im Vakuum bei 35° eingedampft, nochmals aufgelöst und abfiltriert und an der Luft abdunsten gelassen. Erhalten wurden 1,5 g eines festen krystallinen Produktes, welches zum Teil aus dem Carbonat der quaternären Base bestand. Das Produkt zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt; es sinterte von 100° an aufwärts und war erst bei 190—200° klar geschmolzen. Durch Erhitzen wird der Körper zum grössten Teil in Iso-dicamphen-pyrazin übergeführt (Smp. 204—205°, Mischprobe keine Depression).

Pikrat.

Aus der alkoholischen Lösung des Jodmethylats fällt alkoholische Pikrinsäure ein Pikrat, welches nach dem Abfiltrieren aus Alkohol umkrystallisiert wird: es bildet kleine, tiefgelbe Nadeln. Zersetzungspunkt 179°, konstant nach einmaligem Umkrystallisieren. Eine Mischung aus diesem Pikrat und dem des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins (Zers. 190°) zersetzte sich langsam zwischen 171 und 176°.

3,771 mg Subst. gaben 0,420 cm³ N_2 (18°, 737,5 mm)

$C_{27}H_{35}O_7N_5$ Ber. N 12,94 Gef. N 12,68%

Oxydation vom Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin zum Iso-dicamphen-pyrazin[1]).

a) Mit salpetriger Säure: In der Absicht, ein Nitrosamin des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins herzustellen, versetzten wir 1 g der Base, in 14 cm³ starker Salzsäure gelöst, unter Eiskühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge 2-n. Natriumnitritlösung. Nach einigem Stehen schüttelten wir mit Äther aus und erhielten nach dem Verjagen des Lösungsmittels 0,8 g eines krystallin erstarrenden Körpers. Dieser war aber nicht ein Nitrosamin, sondern unreines Iso-dicamphen-pyrazin: Formel IX. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte es den Smp. 204—205° und gab mit reinem Iso-pyrazin vermischt keine Depression.

b) Mit Salpetersäure: 0,5 g Base wurden in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit 20 Tropfen konz. Salpeter-

[1]) Vgl. *Duden* und *Pritzkow*, loc. cit.

säure versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad entwickelten sich reichlich nitrose Gase, und ein bald krystallinisch werdendes Öl schied sich aus. Es wurde in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen vom Äther befreit. Ausbeute 0,45 g. Identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischprobe.

c) Mit Eisen(III)chlorid: 9,3 g Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin wurden in verdünnter Salzsäure aufgelöst, unter Zusatz von wenig Alkohol, die Lösung versetzte man auf dem Wasserbad unter Umschütteln nach und nach mit 150 cm³ einer 10-proz. Eisen-(III)chloridlösung (ber. 103 cm³). Bald fing die Krystallisation des Iso-dicamphen-pyrazins an, welche bei weiterer Zugabe von Eisen(III)chlorid immer dicker wurde. Zum Schluss wurde noch eine halbe Stunde auf 100° gehalten und nach dem Abkühlen abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet: 6,8 g. Durch Ausäthern der Mutterlauge liessen sich weitere 0,5 g gewinnen: zusammen 7,3 g = 79%.

d) Mit Kupfer(II)acetat: 0,5 g Base wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst und auf dem Wasserbad allmählich mit einer Lösung von 1,5 g Kupfer(II)acetat in 30 cm³ Wasser versetzt. Nach 10 Minuten schieden sich die ersten Krystalle aus, und nach ½ Stunde war die Fällung vollständig. Es wurde noch eine Viertelstunde erhitzt, hierauf abgekühlt und abfiltriert. Ausbeute 0,48 g.

Die Reduktion des Iso-dicamphen-pyrazins und des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins.

Wir versuchten zuerst die katalytische Reduktion mit Nickelkatalysator in alkoholischer Lösung: weder das Iso-dicamphen-pyrazin noch das Dihydroprodukt liessen sich aber, selbst beim Erhitzen auf 60—70°, unter gewöhnlichem Druck hydrieren. Auch Anwendung von Palladiumschwarz, bei 70—80° und unter 100—110 Atm. Druck, führte nicht zum Ziel.

Wir griffen deshalb zur Reduktion mit Natrium und Alkohol, weil diese Methode seinerzeit von *Duden*[1]) mit Erfolg auf seinen isomeren Körpern angewandt worden war. Beim Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin führte die Methode sehr glatt, beim Iso-dicamphen-pyrazin etwas weniger gut zum Ziel, jedoch erwies sich das erhaltene Produkt, den Analysen und dem chemischen Verhalten gemäss, als ein Iso-tetrahydro-dicamphen-pyrazin: Formel X.

Reduktion des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins mit Natrium und Alkohol.

30 g Base wurden in 150 cm³ absolutem Alkohol gelöst; zur Lösung gab man rasch 50 g Natrium (vierfacher Überschuss) in groben Stücken. Dann tropfte man, unter schnellem Rühren, langsam 300 cm³ absoluten Alkohol hinzu, so dass sich das gebildete

[1]) Vgl. *Duden* und *Pritzkow*, loc. cit.

Natriumäthylat gerade noch nicht ausschied, und erhitzte zum Schluss noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad. Hierauf versetzte man mit 300 cm^3 Wasser und nach dem Abkühlen allmählich unter Rühren mit 3 Liter kaltem Wasser. Das Iso-tetrahydro-dicamphen-pyrazin krystallisierte dabei aus und wurde nach 6-stündigem Stehen im Eiskasten abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute 29,3 g = 96,5%. Das Rohprodukt ist vollkommen farblos, krystallin und zeigt den Smp. 88—90°.

Das reine Iso-tetrahydro-dicamphen-pyrazin erhielten wir daraus durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser, oder besser Pyridin-Wasser-Gemisch. Es bildet glänzende Blättchen, vollkommen farb- und geruchlos, vom Smp. 113,5 bis 114,5°. Der Körper ist leichtlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Er destilliert unzersetzt unter 11 mm Druck bei 202—204° und erstarrt schön krystallin in der Vorlage. Die Base ist nicht viel stärker als das Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin; sie lässt sich z. B. wie jene aus der essigsauren Lösung ausäthern. Sowohl saures als neutrales Permanganat wirken sofort oxydierend; Brom wird in trockenem Chloroform augenblicklich addiert.

4,521; 5,340 mg Subst. gaben 13,255; 15,625 mg CO_2 und 4,32; 5,18 mg H_2O
3,328; 3,815 mg Subst. gaben 9,72; 11,20 mg CO_2 und 3,215; 3,72 mg H_2O
5,695 mg Subst. gaben 0,462 cm^3 N_2 (19,5°, 731 mm)

$C_{20}H_{32}N_2$	Ber. C 79,93	H 10,74	N 9,33%
	Gef. „ 79,96; 79,84; 79,66; 80,20	„ 10,69; 10,85; 10,81; 10,91	„ 9,11%

Das vollkommen hydrierte Produkt (Iso-dicamphan-piperazin $C_{20}H_{34}N_2$) hätte verlangt: C 79,40 H 11,34 N 9,27%.

Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs“ *(Zerewitinoff)*:

In der Kälte wurde kein Methan entwickelt; deshalb wurde bis zur Volumenkonstanz auf 85—90° gehalten, was nach einigen Tagen schliesslich folgendes Resultat ergab:

0,1375 g Subst. gaben 25,0 cm^3 Methan (22°, 743 mm)
Mol.-Gew. 300,26 Ber. für 2 akt. H 20,53 cm^3 CH_4
Gef. 22,04 „ „

Polarisation in Benzol:

$p = 10$ $d_4^{20} = 0{,}8933$ $\alpha_D^{20} = 7{,}20°$ (Dezimeterrohr)

$[\alpha]_D^{20} = 80{,}60°$ $M_D = 242{,}0°$

Mono-perchlorat.

Das Perchlorat entsteht aus der alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von verdünnter Überchlorsäure, als weisse krystalline Fällung. Es ist leichtlöslich in Alkohol, schwer in Wasser, und zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den konstanten Zersetzungspunkt 231—233°. Kurze, mattglänzende, weisse Nadeln.

4,446 mg Subst. gaben 0,264 cm^3 N_2 (20°, 738 mm)
$C_{20}H_{33}O_4N_2Cl$ Ber. N 6,99 Gef. N 6,72%

Mono-jodhydrat.

Die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure wird durch Kaliumjodid gefällt: die bräunliche Fällung wird aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert und liefert bräunlich-

gelbe, glänzende Blättchen, löslich in Alkohol, schwer in Wasser, welche bei 310° noch nicht schmelzen.

3,562 mg Subst. gaben 0,205 cm³ N_2 (21°, 740 mm)
$C_{20}H_{33}N_2J$ Ber. N 6,54 Gef. N 6,51%

Das Dinitrosamin bildet sich beim Versetzen der schwefelsauren Lösung mit Nitrit als grüngelbe Fällung. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig-Wasser-Gemisch bildet es grünlichgelbe Nadeln vom konstanten Smp. 144—145° (unter Gasentwicklung). Das Dinitrosamin ist mässig löslich in Eisessig und in Alkohol, unlöslich in Wasser.

2,485 mg Subst. gaben 0,351 cm³ N_2 (22,5°, 742 mm)
$C_{20}H_{30}N_4O_2$ Ber. N 15,64% Gef. N 15,93%

Reduktion des Iso-dicamphen-pyrazins mit Natrium und Alkohol.

5 g Iso-dicamphen-pyrazin wurden in Alkohol unter starkem Rühren mit 12 g Natrium in üblicher Weise reduziert. Durch Einleiten von Wasserdampf wurde der grösste Teil des Alkohols abdestilliert und das zurückbleibende Öl in Äther aufgenommen. Der Äther wurde mit Salzsäure durchgeschüttelt und aus dieser durch Zugabe von Natronlauge die Base frei gemacht. Man erhielt 4,65 g eines krystallinen, weissen Rohproduktes vom Smp. 83—84°. Nur nach längerem verlustreichem Umkrystallisieren aus Pyridin-Wasser war der Schmelzpunkt auf die konstante Temperatur von 113—114° zu bringen. Die Mischprobe mit dem oben beschriebenen Tetrahydroderivat zeigte dann keine Depression.

Methylierung des Iso-tetrahydro-dicamphen-pyrazins.

12 g fast ganz reines Iso-tetrahydro-dicamphen-pyrazin wurden mit 20 cm³ absolutem Methylalkohol und 36 g Methyljodid 18 Stunden gekocht; nach dem Abdestillieren des überschüssigen Methyljodids versetzte man die Lösung, die schon etwas Salz abgeschieden hatte, mit 50 cm³ Essigester, zur Fällung des Reaktionsproduktes. Nach zweistündigem Stehen wurde abfiltriert und die Mutterlauge bis zur Krystallisation eingedampft. Zusammen konnte man 16,4 g eines gelblichen, in Blättchen krystallisierten Produktes isolieren (92,8%), vom Zersetzungspunkt 252—257°. Es ist das Jodhydrat des N,N′-Dimethyl-iso-tetrahydro-dicamphen-pyrazins.

Wir versuchten noch die Methylierung durch Erhitzen im Rohr während 15 Stunden auf 100° durchzuführen, doch entstand auch hier nur neben ziemlich viel schmierigen Massen dasselbe Mono-jodhydrat.

N,N′-Dimethyl-iso-tetrahydro-dicamphen-pyrazin. Formel XI.

Die Base lässt sich durch langes Schütteln mit verdünnter Natronlauge und Äther aus dem Jodhydrat gewinnen, ist bei Zimmertemperatur fest und vollkommen farblos. Sie ist leichtlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser und lässt sich aus

verdünntem Alkohol bequem umkrystallisieren. Der Schmelzpunkt ist nach einmaligem Umkrystallisieren konstant: 86—87°. Schöne, seidenglänzende Blättchen, vollkommen farb- und geruchlos. Wie die methylfreie Base reduziert sie saures und neutrales Permanganat und addiert momentan Brom in trockenem Chloroform.

3,835; 3,469; 3,862 mg Subst. gaben 11,315; 10,275; 11,39 mg CO_2 und 3,80; 3,485; 3,76 mg H_2O

2,597; 5,931 mg Subst. gaben 0,196; 0,444 cm³ N_2 (20,5°, 740 mm; 21°, 737 mm)

$C_{22}H_{36}N_2$ Ber. C 80,42 H 11,05 N 8,53%

Gef. „ 80,47; 80,16; 80,43 „ 11,10; 11,15; 10,89 „ 8,55; 8,43%

Die Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs" *(Zerewitinoff)* ergab kein Methan.

Polarisation in Benzol:

p = 10 $d_4^{20} = 0{,}8909$ $\alpha_D^{20} = 5{,}78°$ (Dezimeterrohr)

$[\alpha]_D^{20} = 64{,}88°$ $M_D = 213{,}0°$

Mono-jodhydrat.

Schwerlöslich in kaltem Wasser und in Essigester, leicht in Alkohol und Methylalkohol, umkrystallisierbar aus Alkohol und Essigester. Daraus kommt es in schönen, gelblichen, glänzenden Blättchen vom konstanten Zersp. 252—257°.

5,218 mg Subst. gaben 0,287 cm³ N_2 (24°, 735,5 mm)

$C_{22}H_{37}N_2J$ Ber. N 6,14 Gef. N 6,12%

Mono-pikrat.

Das Pikrat ist ziemlich leichtlöslich in Alkohol; es wird aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von etwas Wasser in tiefgelben Blättchen vom Zersetzungspunkt 151—153° erhalten.

3,914 mg Subst. gaben 0,434 cm³ N_2 (18°, 737,5 mm)

$C_{28}H_{39}O_7N_5$ Ber. N 12,57 Gef. N 12,62%

Die Kondensation von 2,3-Diamino-camphan und Campherchinon; Synthese des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins.

Wir suchten nach einer bequemen Synthese unserer neuen Pyrazin-Abkömmlinge und unternahmen zunächst die Kondensation der beiden Camphan-diamine mit Campherchinon. Wir erkannten bald, dass die Reaktion in der Tat schon durch blosses Zusammenschmelzen der Komponenten, und zwar des α-Diamins von *Duden*[1]) und des β von *Rupe* und *Bohny*[2]), zu unserem Iso-dihydro-dicamphenpyrazin führt; nur waren die Ausbeuten sehr schlecht. Deshalb versuchten wir mit einer grossen Anzahl von Kleinversuchen die Ausbeute zu steigern: unter milden Bedingungen (Stehenlassen bei Zimmertemperatur oder gelindes Kochen der alkoholischen Lösung über Magnesiumsulfat oder Phosphorpentoxyd) waren die Ausbeuten minimal; wir versuchten noch die Kondensation in Alkohol, Amylalkohol, Eisessig, Benzol, unter Zusatz von Piperidin, Borsäure, Kaliumhydroxyd, Zinkchlorid, und erkannten als günstigste Kombination das Kochen in Eisessig mit Zinkchlorid. Auch mit diesem

[1]) C. **1905**, II, 176. [2]) Helv. **19**, 1305 (1936).

Mittel, trotz mannigfacher Veränderung der Konzentrations-, Zeit- und Temperaturbedingungen, konnten wir die Ausbeute nicht über etwa 20% steigern.

Die zwei Diamino-camphane (α und β) lieferten bei Parallelversuchen stets die praktisch gleichen Ausbeuten an Kondensationsprodukt. Im folgenden beschreiben wir die Arbeitsweise, welche die relativ besten Resultate ergab:

a) Kondensation des β-2,3-Diamino-camphans mit Campherchinon.

Zur Lösung von 12 g Campherchinon und 5 g frisch geschmolzenem Zinkchlorid in 40 cm³ Eisessig wurde die warm hergestellte Lösung von 12 g β-Diamin in 30 cm³ Eisessig gegossen und mit 10 cm³ Eisessig nachgespült. Das Gemisch wurde dann, unter Feuchtigkeitsabschluss, 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten versetzte man die braunrote Lösung mit verdünnter Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion und darauf mit 500 cm³ Wasser. Dabei schied sich etwas Campherchinon aus, welches abgenutscht wurde (3,0 g). Das Filtrat wurde fünfmal ausgeäthert und die Ätherlösung nach dem Schütteln über Sodalösung und Trocknen über Magnesiumsulfat eingedampft. Saures Extrakt 8,75 g; daraus konnte durch Wasserdampf ein Teil übergetrieben werden; zurück blieben 2,5 g Harz.

Das Wasserdampfdestillat, bestehend in der Hauptsache aus Campherchinon, wurde mit dem vorher abgeschiedenen Produkt vereinigt und mit Wasserstoffperoxyd und Soda oxydiert. Aus der entstandenen Lösung konnten durch Ausäthern und Umkrystallisieren des erhaltenen Produktes 0,2 g Iso-dicamphen-pyrazin erhalten werden.

Die ursprüngliche wässrige Lösung wurde dann mit Natriumacetatlösung versetzt, bis ein Tropfen Kongopapier nicht mehr bläute. Die ölig abgeschiedene Masse enthält die bei der Kondensation entstandenen schwachen Basen, also alle eventuell gebildeten Pyrazin-Abkömmlinge; sie wurde in Äther aufgenommen und noch zweimal durchgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde noch mit Sodalösung gewaschen nud nach dem Trocknen eingedampft: zurück blieben 6,1 g eines ganz dicken Öles, welches durch Auflösen in 30 cm³ Alkohol und Versetzen mit der Lösung von 6 g Pikrinsäure in 40 cm³ Alkohol eine Fällung ergab. Abfiltriert, dreimal mit Alkohol gewaschen: 7,95 g Pikrat, in schönen, glänzenden Blättchen (entspr. 4,5 g Base = 21% der Theorie).

Die Identifizierung des gebildeten Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins geschah durch Vergleich der Pikrate, der freien Basen und der aus den letzteren durch saure Oxydation entstandenen Iso-dicamphen-pyrazine; sie ergab vollkommene Übereinstimmung.

b) Kondensation des α-2,3-Diamino-camphans mit Campherchinon.

Der Ansatz und die Verarbeitung des Versuches waren identisch wie bei der vorher beschriebenen Kondensation des β-Diamins. Wir erhielten:

Campherchinon, direkt filtriert: 2,75 g.

Saures Extrakt: 9 g; daraus Iso-dicamphen-pyrazin: 0,35 g.

Schwache Basen: 6,6 g; daraus 8,9 g Pikrat entsprechend 5,03 g. Base = 23,4%.

Starke Basen: 3,7 g.

Das erhaltene Pikrat zeigte sich wieder als identisch mit dem Pikrat des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins.

Wir versuchten vergebens, aus dem erhaltenen Rohpikrat auch das Pikrat des *Duden*'schen Dihydro-dicamphen-pyrazins zu isolieren, das wir uns zum Vergleich aus jener Base dargestellt hatten[1]). Das erhaltene Pikrat erwies sich als einheitlich.

Synthese des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins aus Campher-chinon und Amino-campher-oxim.

Formeln IV—VII.

Amino-campher-oxim stellten wir nach der Vorschrift von *Lapworth* und *Harvey*[2]) her; aus 130 g Aminocampher-chlorhydrat erhielten wir 77,9 g Oxim, das sind 67% der Theorie; die Autoren gaben eine 50—60-proz. Ausbeute an.

Das Rohprodukt (Smp. 141—142°) kondensierten wir unter verschiedenen Bedingungen mit Campherchinon. Auch hier war nur nach langem Ausprobieren eine befriedigende Ausbeute zu erzielen[3]).

Aus einer grossen Anzahl von Vorversuchen[4]) ergaben sich folgende Vorschriften für die Darstellung dieses Körpers.

Darstellung des 2-Isonitroso-camphyl-3-imino-camphers (3).

a) Je 9,6 g Amino-campher-oxim und Campherchinon und 4 g krystallisiertes Natriumacetat wurden unter Umschütteln in 80 cm³ Alkohol aufgelöst und bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen gelassen. Nach etwa einer Woche setzte die Krystallisation des Isonitroso-camphyl-imino-camphers ein und vermehrte sich im Lauf der Zeit. Nach 35 Tagen wurde das Reaktionsgemisch mit 50 cm³ Wasser versetzt und nach dem Zerdrücken der Krystalle eine Stunde stehen gelassen. Dann wurde filtriert, mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet: 10,5 g. Das Filtrat wurde

---

[1]) *Duden* und *Pritzkow*, loc. cit. Das Pikrat ist leichter löslich als das unserer Base und bildet tiefgelbe, glänzende Blättchen. Den von *Duden* nicht angegebenen Zersetzungspunkt fanden wir nach zweimaligem Umkrystallisieren konstant bei 182°.

[2]) Soc. **81**, 550 (1902).

[3]) Vgl. dagegen die Kondensation mit Benzaldehyd: *Lapworth* und *Harvey*, loc. cit., 555.

[4]) Über diese vielen Versuche siehe die vollinhaltliche Arbeit, Basel 1937.

noch mit so viel Wasser versetzt, dass gerade keine Trübung auftrat; es schieden sich noch Krystalle aus, welche nach 24 Stunden abgenutscht wurden: 2,2 g. Ausbeute an Rohprodukt: 12,7 g = 73%.

b) Eine Lösung von je 50 g Amino-campher-oxim und Campherchinon in 400 cm³ Alkohol wurde unter Zusatz von 25 g krystallisiertem Natriumacetat auf dem Wasserbad unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach wenigen Minuten war alles Natriumacetat gelöst und nach einigen Stunden fing das Kondensationsprodukt an sich in farblosen Krystallen abzuscheiden. Nach 20 Stunden liess man erkalten, versetzte mit 300 cm³ Wasser und liess nach dem Zerdrücken des Krystallkuchens 4 Stunden stehen. Der Niederschlag wurde dann abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen, die Mutterlauge mit Wasser bis zur Trübung versetzt und am nächsten Tag von den abgeschiedenen Krystallen filtriert. Ausbeute: 59,2 g = 65,4%. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol wurden daraus 52,7 g = 58,2% reiner Isonitroso-camphyl-imino-campher erhalten.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer in Benzin oder Amylalkohol, wenig in kaltem Alkohol, Piperidin, leichter in Benzol, Aceton, Eisessig, Pyridin. Kleinere Mengen krystallisiert man vorteilhaft aus Alkohol, grössere aus Benzol um. Aus beiden Lösungsmitteln bildet er lange, flache, glänzende farblose Prismen, die am Ende schräg abgeschnitten sind. Nach einmaligem Umkrystallisieren schmilzt das gepulverte Produkt unter Zersetzung bei 174—175° und ist vollkommen rein.

4,893 mg Subst. gaben 0,372 cm³ N_2 (22°, 740 mm)

$C_{20}H_{30}O_2N_2$ Ber. N 8,48 Gef. N 8,57%

Polarisation in Benzol:

p = 3 $d_4^{20} = 0{,}8837$ $\alpha_D^{20} = -5{,}99^0$ (Dezimeterrohr)

$[\alpha]_D^{20} = -225{,}9^0$ $M_D = -746{,}05^0$

Durch kurzes Kochen in verdünnter Salzsäure wird der Körper gespalten, unter Ausscheidung von Campherchinon.

Katalytische Reduktion des 2-Isonitroso-camphyl-3-imino-camphers-(3).

52,7 g Isonitroso-camphyl-imino-campher wurden in 400 cm³ Alkohol suspendiert und nach Zusatz von 50 g Nickelkatalysator bei 60—70° hydriert. Nach 2 Tagen hörte die Wasserstoffaufnahme praktisch auf; aufgenommen wurden 7750 cm³; berechnet für 4 H: 7650 cm³ Wasserstoff. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, letzterer mit Alkohol ausgekocht und erneut filtriert; beide Filtrate unter vermindertem Druck eingeengt und das erhaltene Produkt, ein ganz dickes Öl, in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Durch zweimaliges Ausäthern erhielt man daraus 1,2 g einer harzigen Masse.

Die Säure wurde darauf mit Natriumacetat abgestumpft, wobei sich das Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin ölig ausschied. Es wurde in Äther aufgenommen, die Ätherauszüge befreite man durch Schütteln über Wasser und dann über Sodalösung von der

gelösten Essigsäure. Nach dem Trocknen und Verjagen des Lösungsmittels blieben 40,9 g Rohprodukt zurück. Letzteres wurde im Vakuum rektifiziert, wobei zwischen 197 und 199° unter 12,5 mm Druck 39,3 g etwas gelbgefärbte, fast ganz reine Base übergingen. Ausbeute 82,6%. Die destillierte Base erstarrte nach einiger Zeit, schneller beim Reiben unter mässigem Erhitzen und zeigte dann den Smp. 67—68° (reines Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin Smp. 71 –72°). Sie wurde über das Pikrat gereinigt und mit der früher aus Methylamin und Campherchinon erhaltenen Base genau verglichen: sie ist mit jener vollkommen identisch.

Die letzte Synthese des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins liefert, vom Isonitrosocampher aus gerechnet, eine Ausbeute von 30%: wir erhielten nämlich aus Iso-nitrosocampher das Amino-campher-chlorhydrat in einer Ausbeute von 83%, daraus das Oxim mit 75%, aus diesem den Iso-nitroso-camphyl-imino-campher mit 58,2% und daraus schliesslich 82,6% der Theorie an Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin.

Säurespaltung des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins.

Wir erhitzten die Lösung von 3 g Iso-dihydro-pyrazin in 25 cm^3 20-proz. Schwefelsäure während 4 Stunden zum Sieden. Die etwas rötlich gefärbte Lösung wurde dann verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt, wobei 0,1 g einer halbfesten Masse erhalten wurden. Nach dem Versetzen mit Natriumacetat wurde abermals ausgeäthert und aus der ätherischen Lösung liessen sich 0,1 g unverändertes Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin isolieren, welches durch das Pikrat identifiziert wurde. Schliesslich versetzten wir mit Natronlauge und nahmen die ausgeschiedenen starken Basen in Äther auf. So erhielten wir 3,2 g eines festen, stark basisch riechenden Körpers, welcher sofort im Vakuum destilliert wurde. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, mit Salzsäuregas gefällt und lieferte nach dem Abfiltrieren und Trocknen 3,20 g Chlorhydrate, entspr. 2,62 g Basen. Aus dem 0,4 g betragenden Destillationsrückstand liess sich reichlich Iso-dihydro-dicamphen-pyrazin-pikrat isolieren.

Die erhaltenen Chlorhydrate wurden durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol-Essigester getrennt; das Amino-epicampher-chlorhydrat ist schwerer löslich und konnte schliesslich ganz rein erhalten werden: Ausbeute:

Amino-epicampher-chlorhydrat . . 1,5 g = 74%
Amino-campher-chlorhydrat . . . 0,8 g = 39%

Die erhaltenen Chlorhydrate wurden durch Bestimmung des Schmelzpunktes der Oxime und der p-Toluol-sulfoderivate identifiziert. Das erhaltene Amino-epicampher-chlorhydrat zersetzt sich bei 253 –255° [1]), das Amino-campher-chlorhydrat bei 215° [2]).

Die Spaltung liess sich auch durch verdünntere Säure glatt erzielen.

Synthese.

Das rohe Gemisch von Amino-campher und Amino-epicampher, erhalten bei der oben beschriebenen Spaltung von 1 g Base, wurde

[1]) *Forster* und *Spinner*, loc. cit., Zers. oberhalb 250°.
[2]) *Lapworth* und *Harvey*, loc. cit., Smp. (Zers.) 223—225°.

für sich bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei die Masse zunächst dünner, dann dickflüssiger wurde; nach einem Monat wurde in Alkohol aufgenommen und mit alkoholischer Pikrinsäure gefällt. Man erhielt auf diese Weise 0,45 g eines Pikrates, welches vollkommen identisch mit dem Pikrat der ursprünglichen Dihydro-dicamphen-pyrazinbase war.

Darstellung der Oxime.

Amino-campher: 0,5 g des Chlorhydrates wurden nach der Vorschrift von *Lapworth* und *Harvey*[1]) behandelt und lieferten 0,2 g Oxim. Nach einmaligem Umkrystallisieren bildete es glänzende Blättchen vom Smp. 142—143°, welche auch über Phosphorpentoxyd nicht verwitterten. Die Mischprobe mit vorhandenem Amino-campher-oxim erlitt keine Depression.

Amino-epicampher: 0,5 g Chlorhydrat wurden in das Oxim übergeführt, nach der Vorschrift von *Forster* und *Spinner*[2]); sie lieferten bei Zimmertemperatur 0,27 g Rohprodukt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser erhielten wir glänzende Blättchen, welche über Phosphorpentoxyd verwitterten. Wurde das gepulverte, luftrockene Produkt in den auf 117° erhitzten Kupferblock gebracht, so schmolz es, und am oberen Teil der Kapillare setzten sich Wassertropfen an[3]). Dann wurde der Körper wieder fest und schmolz erneut bei 147—150° [3]).

Das über Phosphorpentoxyd getrocknete Produkt zeigte den doppelten Schmelzpunkt nicht und hatte den Smp. 148—151°.

Darstellung der p-Toluolsulfoderivate.

Amino-campher: 0,2 g Chlorhydrat lieferten, nach der Vorschrift von *Forster* und *Kunz*[4]) 0,13 g Toluol-sulfamino-campher, welcher nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol kurze Prismen vom Smp. 105—106° bildete (*Forster* und *Kunz:* 108° [4]); vgl. auch *Rupe* und *Martin*[5])).

Amino-epicampher: 0,15 g Chlorhydrat lieferten nach der entsprechenden Vorschrift[6]) 0,05 g Toluolsulfoderivat, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser scharf bei 175—176° schmolz (*Forster* und *Kunz:* 177° [6])).

Ausbeuten: *Rupe* und *Martin*[5]) erhielten seinerzeit nach dem Verfahren von *Bredt* und *Perkin*[7]) aus 600 g Campher, über den Epicampher, 22 g Amino-epicampher. Dies ist eine Ausbeute von 3,7%: da man aus Campher den Isonitroso-campher mit einer 50-proz. Ausbeute, daraus das Dihydro-dicamphen-pyrazin mit 30%, und schliesslich durch Spaltung Amino-epicampher mit ca. 70% Ausbeute erhalten kann, errechnet sich eine Gesamtausbeute von 10,5%. Die Zahl der Operationen bleibt für beide Wege die gleiche: somit liefert die neue Synthese des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins eine bessere Darstellungsweise für Amino-epicampher.

Unter Benützung unserer neuen Amino-campher-Synthese aus Campherchinon wird die Gesamtausbeute noch wesentlich besser.

Kondensation von Campherchinon mit Ammoniak.

Campherchinon wurde in Einschmelzröhren mit alkoholischem Ammoniak von 20% während 10 Stunden auf 114—116° erhitzt.

[1]) loc. cit., Smp. 144—145°.

[2]) loc. cit.

[3]) *Forster* und *Spinner*, loc. cit., Oxim + 0,5 H_2O, Smp. 115°, dann ca. 140°. Wasserfrei (über P_2O_5) Smp. 153°.

[4]) Soc. **105**, 1730 (1914). [5]) loc. cit.

[6]) *Forster* und *Kunz*, loc. cit., 1732.

[7]) J. pr. [2] **89**, 228 (1914).

Die übliche Aufarbeitung lieferte nur wenig Basen in Form dicker Harze, es gelang daraus ein Pikrat vom Zersetzungspunkt 217—240° zu isolieren, es war aber mit keinem der Dihydro-dicamphen-pyrazin-pikrate identisch. Die daraus freigemachte Base zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den unscharfen Smp. 169—170°, die gesuchten Pyrazin-abkömmlinge entstehen also auf diesem Wege nicht[1]).

Thermische Zersetzung des N, N'-Dimethyl-iso-tetrahydro-dicamphen-pyrazins.

0,5 g N, N'-Dimethyl-iso-tetrahydro-dicamphen-pyrazin wurden in einem kleinen Kolben, mit angeschmolzenem Luftkühler, seitlichem Ansatz für das Thermometer und Gaseinleitungsröhrchen in einem Kohlendioxyd-Strom erhitzt. Der langsame Gasstrom wurde in ein mit Kalilauge beschicktes Azotometer geleitet, zum Auffangen der sich bei der Zersetzung bildenden Gase.

Die Base zeigte beim Erhitzen bis 200—250° keine Veränderung; erst nach dem Eintreten des Siedens, wobei die Dämpfe eine Temperatur von 270—290° aufwiesen, entwickelte sich reichlich Gas. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis keine Entwicklung von Zersetzungsgasen mehr stattfand. Der Kolbeninhalt wurde darauf mit etwas verdünnter Säure und Äther geschüttelt, wobei 0,35 g eines schmierigen Produktes im Äther gelöst blieben. Nach dem Abdampfen und tagelangem Stehen schied sich eine kleine Menge krystallin aus. Nach dem Abpressen auf Ton erhielt man 0,02 g (= 4%) eines farblosen, krystallisierten Körpers, welcher nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Smp. 202—203° zeigte. Der Körper war Iso-dicamphen-pyrazin und gab mit dieser Base vermischt keine Schmelzpunktsdepression.

Die saure wässrige Lösung wurde noch mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert: sie lieferte auf diese Weise 0,15 g eines basischen Harzes; daraus konnte kein reiner Körper, namentlich kein Pikrat des Iso-dihydro-dicamphen-pyrazins isoliert werden.

Das erhaltene Gasgemisch (45 cm³) wurde durch Absorption in *Hempel*'schen Pipetten analysiert, nach folgendem Gang:

39,0 cm³ wurden analysiert.

Absorption in der Brom-Pipette	14,6 cm³
„ „ „ Kupfer(I)salz-Ammoniak-Pipette	2,5 „
„ „ „ Palladium-Sol-Natriumpikrat-Pipette	3,4 „
Rest	17,6 „

Vom Restgas wurden 16,7 cm³ mit Sauerstoff in der Explosionspipette zur Explosion gebracht.

Die Kontraktion betrug	25,9 cm³ (= K)
Das gebildete Kohlendioxyd	15,8 „ ($= V_{CO_2}$)

Unter Annahme eines Vorliegens von Methan und Äthan errechnen sich aus diesen Werten nach den Formeln:

$$V_{CH_4} = \frac{4}{3} K - \frac{5}{3} V_{CO_2}; \qquad V_{C_2H_6} = \frac{4}{3} V_{CO_2} - \frac{2}{3} K$$

die Mengen der 2 Gase zu:

Methan	8,21 cm³ = 49,2%	des Restgases
Äthan	3,84 „ = 23,0%	
Zusammen	12,05 cm³	

Die Differenz aus dieser letzten Summe und dem explodierten Volumen beträgt 4,7 cm³, und entspricht dem Stickstoffgehalt des Gasgemisches. Durch Absorption

[1]) Vgl. die Synthese von Amino-campher durch kurzes Erwärmen von Campherchinon mit Ammoniak in der vorhergehenden Abhandlung.

des überschüssigen Sauerstoffs in alkalischem Pyrogallol erhielten wir als Rest 5,0 cm^3: Diese gute Übereinstimmung bestätigt nachträglich die Annahme, dass im Gasgemisch Methan und Äthan vorliegen.

Die prozentuale volumetrische Zusammensetzung des Gasgemisches ist danach folgende:

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	37,4 %
Kohlenoxyd	6,4 %
Wasserstoff	11,0 %
Methan	22,2 %
Äthan	10,4 %
Stickstoff	12,5 %

Curriculum vitae.

Ich, *Angelo Tommasi di Vignano*, von Cernobbio (Como, Italien), italienischer Staatsangehöriger, wurde am 16. Oktober 1912 in Basel geboren, als Sohn des im Jahre 1935 verstorbenen Carlo Tommasi di Vignano, Ingenieur in Basel, von Rom, und seiner Gattin Gisela geb. Benisch, zur Zeit in Rom.

Den Primarunterricht genoss ich zunächst privat in Basel, dann besuchte ich die Primarschule in Cernobbio (Como), von 1922—1927 das Gymnasium „Gallio" in Como, und darauf das Lyceum ebenfalls in Como. Im Oktober 1930 erhielt ich das Maturitätszeugnis und immatrikulierte mich an der Universität Basel, um Chemie zu studieren.

Ich arbeitete zunächst in der anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Vor ihm bestand ich im Wintersemester 1932/33 das Vorexamen in anorganischer und analytischer Chemie.

In den Sommerferien 1932 und 1933 hatte ich Gelegenheit, in den Laboratorien der British Enka Artificial Silk Co. Ltd. in Liverpool und des Werkes Le Villard (Savoie) der Société Industrielle de Produits Chimiques Bozel-Malétra zu arbeiten.

Vom Wintersemester 1932/33 an war ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe mit organischen Arbeiten beschäftigt und legte vor ihm im Herbst 1934 das Vorexamen in organischer Chemie ab.

Darauf begann ich auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit, die im April 1937 ihren Abschluss fand. Gleichzeitig war ich Privatassistent.

Die Teilexamina in Experimentalphysik (25. Oktober 1933), Mathematik (22. Mai 1936) und physikalischer Chemie (23. April 1937) bestand ich bei den Herren Professoren Dr. A. Hagenbach, Dr. A. Ostrowski und Dr. A. L. Bernoulli.

Im Verlaufe meiner Studien besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

W. Altwegg, A. L. Bernoulli, Th. Brogle, P. Buchner, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, A. Ostrowski, P. Ruggli, H. Rupe, E. Salin, O. Spiess, H. Veillon, M. Wehrli, J. A. West.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, für seine wertvollen Ratschläge und Anregungen sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen bleibenden Dank auszusprechen.